



Caractérisations électro- et spectroélectrochimique d'électrodes d'ITO planes et nanostructurées modifiées par des sondes organophosphorées

Amélie Forget

► To cite this version:

Amélie Forget. Caractérisations électro- et spectroélectrochimique d'électrodes d'ITO planes et nanostructurées modifiées par des sondes organophosphorées. Chimie. Université Paris Diderot (Paris 7), 2015. Français. NNT : . tel-01305130

HAL Id: tel-01305130

<https://hal.science/tel-01305130>

Submitted on 20 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (PARIS 7)

Sorbonne Paris Cité

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique
de Paris-Centre (ED 388)

Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire

DOCTORAT

Discipline : ELECTROCHIMIE MOLECULAIRE ET BIOLOGIQUE

Auteur : Amélie FORGET

Caractérisations électro- et spectroélectrochimique d'électrodes d'ITO
planes et nanostructurées modifiées par des sondes
organophosphorées

Thèse dirigée par Véronique Balland
et co-encadrée par Benoît Limoges

Soutenue le 15 juillet 2015 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs : Hubert Mutin (DR CNRS)
Eric Levillain (DR CNRS)

Examineur : Claire-Marie Pradier (DR CNRS)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Claire-Marie Pradier et Messieurs Eric Levillain et Hubert Mutin de l'intérêt porté à mon travail de thèse et d'avoir accepté de l'évaluer ainsi que pour leurs questions et leurs corrections.

J'aimerais remercier Benoît Limoges de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire et Véronique Balland d'avoir été ma directrice de thèse.

Je tiens également à remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation des expériences, Ryan Tucker et Michael Brett pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et m'avoir permis de découvrir la préparation de mes électrodes. Merci à Stéphanie Lau pour les expériences de spectroscopie à Résonance Raman.

Je tiens ensuite à remercier les gens que j'ai côtoyés au quotidien : Jeanne, Sihem, Julie, Rabbia, Daniel, François, Mathieu et Cédric.

Ensuite je remercie la « team post-doc » : Sébastien, Tom, Iban, Carlo, Raquel et Sylvie.

Viens le tour de la « team doctorant(e)s » : Mathilde pour m'avoir parfois faciliter les allers-retours au labo afin de faire mes manips, la « team Chocolate » Cécilia et Charlie avec qui j'ai galéré pendant 13km, Arnaud, Alexandra, Hachem, Dany, Antoine et Hélène pour les parties de rigolade journalière.

Un énorme merci à ma famille, mes amis y el churros qui m'ont apporté leur soutien pendant ces années.

N'essayez pas de devenir un Homme qui a du succès mais un Homme qui a de la valeur.

Albert Einstein

Table des matières

Abréviations	5
Préambule.....	7
Chapitre 1 : Introduction	8
1- Spectroélectrochimie : Introduction	9
2- Techniques électrochimiques : rappels.....	9
a. Chronoampérométrie.....	10
i. Cas de l'espèce en solution	10
ii. Cas de l'espèce redox immobilisée	11
b. Voltamétrie cyclique.....	12
i. Cas d'une espèce en solution	12
ii. Cas d'une espèce redox immobilisée	13
3- Spectroélectrochimie en solution	13
a. Dispositif expérimental	14
b. Les OTTE : vers une meilleure résolution temporelle.....	14
c. Exemples.....	15
4- Spectroélectrochimie de molécules immobilisées à la surface de l'électrode	16
a. Principe.....	16
b. Utilisation des techniques spectroscopiques très sensibles	17
c. Augmentation de la quantité de matière immobilisée	18
5- Spectroélectrochimie sur des électrodes mésoporeuses transparentes d'oxyde métallique ..	18
a. Présentation	18
b. Préparation des Electrodes d'oxydes métalliques mésoporeuses transparentes	19
i. Films de Nanoparticules (Np) agrégées.....	19
ii. Films d'oxyde métallique préparés par la méthode chimique « sol-gel »	19
iii. Préparation de films d'oxydes métalliques par la méthode physique	21
c. Modification des matériaux semi-conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie.....	22
i. Adsorption des molécules par interactions faibles	22
ii. Fonctionnalisation par interactions fortes	24
d. Modification des matériaux conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie.....	24
i. Fonctionnalisation par interactions faibles	24
ii. Fonctionnalisation par interaction forte	26
e. Conclusion	26
6- Méthodes de modification covalente de surfaces d'oxydes métalliques d'ITO	27
a. Les silanes.....	27
b. Les phosphonates.....	28
c. Autres groupements d'ancrage.....	29
d. Conclusion	30
Références	32

Chapitre 2 : Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par des sondes organophosphorées sous conditions douces

1- Méthodologie de fonctionnalisation de surfaces d'ITO	41
a. Choix de la sonde redox	41
b. Conditions d'adsorption	42
c. Méthodologie d'analyse	42
d. Nettoyage des électrodes	44
2- Protocole de fonctionnalisation	47
3- Caractérisation des électrodes modifiées par du FMN	48
a. Isotherme et cinétique d'adsorption	48
b. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées	50
c. Stabilité des électrodes modifiées	52
d. Interprétation des résultats	53
4- Influence de l'état de surface de l'ITO sur le processus de chimisorption	54
a. Effet de l'hydratation sur les électrodes d'ITO planes nues	55
b. Effet de l'hydratation sur l'adsorption du FMN sur des électrodes d'ITO planes	57
5- Immobilisation de différentes sondes redox organophosphorées sur des électrodes d'ITO planes de la molécule organique à la biomolécule	58
a. Etude de dérivés ferrocényles : résultats et analyses	58
b. Comparaison avec le FMN	61
c. Adsorption compétitive entre les dérivés ferrocényles et le FMN	62
d. Immobilisation de biomolécules sur des surfaces planes d'ITO	63
i. Etude du FAD sur des électrodes d'ITO planes	63
ii. Etude d'une sonde type oligodéoxynucléotide (ODN) synthétique fonctionnalisée	65
iii. Conclusion	67
6- Mécanisme d'hétérocondensation des molécules organophosphorées sur des surfaces d'ITO sous conditions douces	67
a. Mécanismes d'hétérocondensation reportés dans la littérature	67
b. Mécanisme d'hétérocondensation proposé en milieu aqueux	69
7- Conclusion	70
Références	72

Chapitre 3 : Modification de surfaces d'électrodes d'ITO poreuses transparentes nanostructurées par des sondes organophosphorées sous conditions douces

1- Préparation des électrodes poreuses transparentes nanostructurées d'ITO par la technique GLAD	77
a. Etape 1 : Dépôt d'ITO sur le substrat	77
b. Etape 2 : Chauffage oxydant	79
c. Etape 3 : Chauffage sous atmosphère réductrice	80
2- Caractérisation des électrodes d'ITO-GLAD	80
a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
a. XPS: effet du flux de réduction sur l'état de surface des électrodes d'ITO-GLAD nue	81
b. Spectroscopie UV-vis des électrodes d'ITO-GLAD nues	83
c. Caractérisation électrochimique des électrodes d'ITO-GLAD nues	84
3- Réactivité des électrodes d'ITO GLAD vis-à-vis de la chimisorption des composés organophosphorés	85

d. Comparaison du comportement du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD ou en solution.....	89
4- De l'électrochimie vers la spectroélectrochimie : études préliminaires du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD nanoporeuses transparentes	92
5- Conclusion	94
Références.....	95

Chapitre 4 : Spectroélectrochimie d'électrodes d'ITO-GLAD modifiées par une sonde diaminoanthraquinone liée à un macrocycle polyazoté	98
1- Réactivité électrochimique des anthraquinones : généralités.....	99
a. Comportement redox des AQ en milieu organique	100
b. Comportement redox des AQ en milieu aqueux.....	100
2- Présentation des sondes redox ERAPHOS et ERAPHOS acide.....	100
3- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par ERAPHOS et ERAPHOS acide	103
a. Stabilité des électrodes	103
b. Effet du pH.....	104
4- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO-GLAD par ERAPHOS acide.....	105
a. Caractérisation UV-vis de l'électrode d'ITO-GLAD modifiée par ERAPHOS acide.....	105
b. Electrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD	106
c. Spectroélectrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD.....	107
i. Identification des longueurs d'ondes d'analyse	107
ii. Analyses et interprétation des résultats	108
d. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement d'ERAPHOS acide immobilisée sur ITO-GLAD	112
5- Hypothèse de mécanisme	115
6- Etude en solution d'ERAPHOS	115
a. Electrochimie d'ERAPHOS en solution	115
b. Etude de la présence de cations K^+ en solution	117
7- Etudes comparées de dérivés diaminoanthraquinones (dAAQ) en solution	118
a. Electrochimie en solution.....	119
b. Spectroélectrochimie en solution	120
8- Conclusion	121
Références.....	123

Conclusion générale et perspectives.....	125
--	-----

Partie expérimentale	127
1- Synthèse organique.....	128
a. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate	128
i. Formation du ferrocényle acétonitrile	128
ii. Formation du ferrocényle d'acide acétique	128
iii. Préparation du ferrocényle éthanol.....	129
iv. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate	129

b.	Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique.....	130
i.	Synthèse du ferrocényle bromoéthyle.....	130
ii.	Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique.....	130
2-	Méthode de caractérisations spectroscopiques et conditions expérimentales	131
a.	Electrochimie.....	131
b.	Spectroscopie UV-visible	131
c.	Spectroélectrochimie	132
i.	Spectroélectrochimie d'espèces immobilisées	132
ii.	Spectroélectrochimie d'espèce en solution	133
d.	Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	133
i.	Principe.....	133
ii.	Conditions expérimentales.....	134
	Références	135
	Publications	136
	Résumé.....	137
	Abstract	137

Abréviations

ADN : Acide déoxyribonucléique
AQ : Anthraquinone
AAQ : Aminoanthraquinone
ATO : *Antimony Tin Oxide* (Antimoine dopé à l'étain)
C : Capacité
CE : *Cunter Electrode* (Contre Electrode)
CV : Cyclic Voltammogramm (voltammogramme)
CVA : Cyclic voltabsorptogramm (voltabsorptogramme)
Cyt-c : Cytochrome c
dAAQ : diaminoanthraquinone
 e^- : électron
EDC : 1-Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide
FAD : Flavine Adénine Dinucléotide
FMN : Flavine Mononucléotide
FT-IR: *Fourier Transform Infra-Red* (Infra Rouge à transformée de Fourier)
GFP: Green Fluroescence Protein
GLAD : *Glancing Angle Deposition*
Hb : Hémoglobine
i : courant
IPA : Isopropanol
IR : Infra Rouge
IRRAS : *Infrared Reflection-Adsorption Spectroscopy* (Spectroscopie Infrarouge Adsorption-Réflexion)
IRS : *Internal Reflection Spectroscopy* (Spectroscopie par réflexion interne)
ITO : *Indium Tin Oxide* (Indium dopé à l'étain)
min : minutes
NHS : N-hydroxysuccinimide
Np: Nanoparticules
ODN : Oligonucléotide
OLED : *Organic light emitting diode* (diode électroluminescente organique)
OPVs : *Organic photovoltaics* (cellules photovoltaïques organiques)
OTTLE : *Optical Transparent Thin Layer Electrode*
PBS : *Phosphate Buffer Solution* (solution de tampon phosphate)
pI : Point Isoléctrique
PS-II : photosystème II
UV : Ultra-Violet
UV-vis : Ultra Violet dans le domaine du visible
Rb : Riboflavine
RE : *Reference electrode* (Electrode de référence)
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
ROS : *Reactive Oxygen Species* (espèces réactives à l'oxygène)

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
RR : Résonance Raman
RSF : *Relative Sensitivity Factor* (facteur de sensibilité relative)
SAM : *Self Assembled Monolayer* (monocouche auto-assemblée)
SERRS: Surface Enhancement Resonance Raman Spectroscopy (Spectroscopie à RR exaltée de surface)
sccm: standard cubic centimeters per minute
 τ : temps de charge
TA : Température Ambiante
T-BAG : *Tethering by Aggregation and Growth*
TCE : Trichloroéthylène
TR-SERRS: *Time Resolved Surface Enhancement Raman Resonance Spectroscopy*
(Spectroscopie à RR exaltée de surface résolue en temps)
WE : *Working Electrode* (Electrode de travail)
XPS : *X-ray photoelectron spectroscopy* (spectrométrie de photoelectrons induits par rayons X)

Préambule

Ce travail s'inscrit dans la continuité du développement d'une nouvelle méthode (spectro)analytique développée au laboratoire depuis quelques années. Elle consiste en un couplage des mesures de spectroscopie UV-vis avec l'électrochimie (chronoampérométrie et voltamétrie cyclique) en tirant partie d'électrodes mésoporeuses transparentes d'oxyde métallique. Ces électrodes ont l'avantage assez unique de combiner une bonne conductivité, une bonne transparence et une grande surface spécifique qui permet l'immobilisation d'une grande quantité de molécules.

Jusqu'à présent ces électrodes ont été modifiées par des molécules redox basés sur des interactions faibles (majoritairement électrostatiques), avec pour conséquences une faible stabilité et des contraintes de conditions du milieu d'étude (pH, force ionique).

Ce travail de thèse vise à améliorer la stabilité des électrodes modifiées en vue d'améliorer la résolution temporelle de la technique développée.

Ainsi, les enjeux sont de mettre au point une méthode de fonctionnalisation de surface d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) sous conditions douces par des molécules qui présentent un groupement d'ancrage choisi c'est-à-dire un phosphonate ou un phosphate. Ensuite le but est d'étudier la stabilité de ces électrodes modifiées dans des conditions douces adaptées pour des molécules biologiques à termes.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre introductif présente le contexte scientifique de cette thèse, en précisant le principe de la méthode de spectroélectrochimie pour ensuite présenter des exemples d'études spectroélectrochimiques sur des surfaces conductrices mésoporeuses et transparentes modifiées par des (bio)molécules. Pour finir, une étude bibliographique de la fonctionnalisation covalente des surfaces d'oxydes métalliques est présentée.

Dans le second chapitre, nous présenterons en détails la fonctionnalisation sous conditions douces de surfaces d'ITO planes par des molécules organophosphorées électroactives synthétisées au laboratoire. Nous étudierons leur stabilité et établirons une comparaison aux autres méthodes de fonctionnalisation d'oxydes métalliques existantes.

Le troisième chapitre exposera dans un premier temps la préparation des électrodes d'ITO tridimensionnelles utilisées. Dans un deuxième temps sera présentée l'influence des étapes de préparation de ces électrodes sur le protocole de fonctionnalisation développé dans le chapitre 2.

Le dernier chapitre mettra en avant l'intérêt de la spectroélectrochimie grâce aux études réalisées sur une molécule hydrosoluble immobilisée sur des électrodes d'ITO nanostructurées mésoporeuses. Cette molécule possède trois parties fonctionnelles : un macrocyle azoté comme cryptand de métaux lourd, des bras acides phosphoniques pour son immobilisation sur les surfaces d'ITO et une partie chromo électroactive anthraquinone.

Chapitre 1 : Introduction

Chapitre 1 : Introduction	8
1- Spectroélectrochimie : Introduction	9
2- Techniques électrochimiques : rappels.....	9
a. Chronoampérométrie.....	10
i. Cas de l'espèce en solution	10
ii. Cas de l'espèce redox immobilisée	11
b. Voltamétrie cyclique.....	12
i. Cas d'une espèce en solution	12
ii. Cas d'une espèce redox immobilisée	13
3- Spectroélectrochimie en solution	13
a. Dispositif expérimental	14
b. Les OTTE : vers une meilleure résolution temporelle.....	14
c. Exemples.....	15
4- Spectroélectrochimie de molécules immobilisées à la surface de l'électrode	16
a. Principe.....	16
b. Utilisation des techniques spectroscopiques très sensibles	17
c. Augmentation de la quantité de matière immobilisée	18
5- Spectroélectrochimie sur des électrodes mésoporeuses transparentes d'oxyde métallique ..	18
a. Présentation	18
b. Préparation des Electrodes d'oxydes métalliques mésoporeuses transparentes	19
i. Films de Nanoparticules (Np) agrégées.....	19
ii. Films d'oxyde métallique préparés par la méthode chimique « sol-gel »	19
iii. Préparation de films d'oxydes métalliques par la méthode physique.....	21
c. Modification des matériaux semi-conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie.....	22
i. Adsorption des molécules par interactions faibles	22
ii. Fonctionnalisation par interactions fortes	24
d. Modification des matériaux conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie.....	24
i. Fonctionnalisation par interactions faibles	24
ii. Fonctionnalisation par interaction forte	26
e. Conclusion	26
6- Méthodes de modification covalente de surfaces d'oxydes métalliques d'ITO	27
a. Les silanes.....	27
b. Les phosphonates.....	28
c. Autres groupements d'ancrage.....	29
d. Conclusion	30
Références	32

1- Spectroélectrochimie : Introduction

La spectroélectrochimie est le couplage d'une méthode électrochimique avec une méthode spectroscopique. Elle consiste à analyser le spectre émis par une espèce électroactive en solution ou adsorbée lors de l'application d'un potentiel variable ou constant à une électrode. Ce concept a été exploré dans les années 1960 par *Kuwana et al.*,¹ en suivant une réaction électrochimique en solution par spectroscopie UV-vis à transmission. Ils ont étudié de nombreux systèmes redox avec différents types d'électrodes transparentes pour explorer la technique et comprendre les comportements mécanistiques et cinétiques des transferts électroniques impliqués dans leurs systèmes redox.¹⁻³ D'autres groupes connus, tels que *Murray et al.*,⁴ *McCreery et al.*,⁵ et *Yao et al.*,⁶ ont également contribué au développement de la spectroélectrochimie.

Des méthodes spectroscopiques variées peuvent être couplées à des techniques électrochimiques telles que des spectroscopies d'absorption électronique (UV-vis, fluorescence),^{7,8} des spectroscopies vibrationnelles (IR et la résonance Raman (RR, SERRS)),^{9,10} ou encore la résonance paramagnétique électronique (RPE).¹¹

Aujourd'hui, la spectroélectrochimie est un outil puissant, non seulement pour la caractérisation des potentiels standards d'une espèce redox mais aussi pour l'identification d'intermédiaires réactionnels et de produits formés en chimie et en biologie.

2- Techniques électrochimiques : rappels

Le dispositif expérimental classique en électrochimie consiste en un montage à 3 électrodes plongées dans une solution. Une électrode de travail est portée à un potentiel donné par rapport à une électrode de référence (ECS, Ag/AgCl...). Pour bien contrôler ce potentiel, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence, qui changerait son potentiel. Pour cette raison, une troisième électrode est utilisée : la contre électrode. Le courant circule alors entre l'électrode de travail et cette contre électrode grâce au contrôle du montage par un potentiostat.

Pour amener une espèce redox en solution à échanger un/des électron(s) à l'électrode de travail, deux grandes catégories de techniques électrochimiques peuvent être utilisées : les techniques à potentiel imposé (chronoampérométrie, chronocoulométrie) ou bien les techniques à potentiel variable (voltamétrie cyclique, voltamétrie cyclique à vague carrée...). Nous allons revenir sur ces deux principales techniques, et pour les expliquer nous nous placerons dans le cas d'un système Nernstien pour un transfert rapide d'électrons selon l'équation 1 :



où k_{red} et k_{ox} sont les constantes cinétiques de transfert électronique pour la réduction et l'oxydation du couple Ox/Red.

a. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode de travail est soudainement modifié d'un potentiel initial à un potentiel final ($E = E_f - E_i$). Le courant produit à l'électrode est relevé en fonction du temps et correspond à la somme du courant faradique i_f et capacitif i_c .

Ce qui est expérimentalement incompressible en terme de résolution temporelle est le temps de charge de la capacité C de la double-couche du matériau de l'électrode qui est proportionnelle au temps t , et qui varie selon l'équation 2 suivante, où τ est la constante de temps, R est la résistance et C la capacité propre à la cellule :

$$(2) \quad i_c = \frac{E}{R} \times e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad \text{avec } \tau = RC$$

Il est nécessaire d'attendre un certain temps pour observer d'autres phénomènes tels que la cinétique de transfert d'électron hétérogène. Ainsi, une constante de temps $\tau = RC$ petite sera favorable à un temps t court, ce qui rend possible de mesurer des constantes cinétiques.

i. Cas de l'espèce en solution

En solution, une molécule redox diffuse librement et le processus d'échange de charges dépend d'abord de la cinétique de transfert de masse, c'est-à-dire le transfert de matière jusqu'à l'électrode, et ensuite de la cinétique de transfert électronique à l'interface (schéma 1).

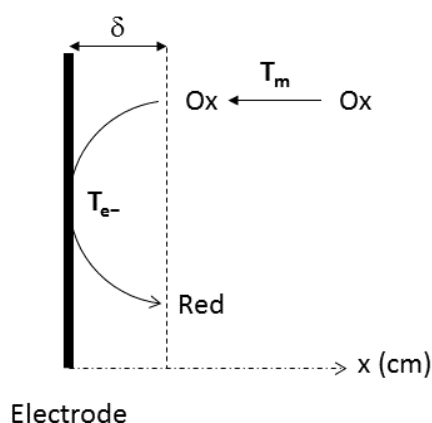


Schéma 1 : Processus clé d'une réaction électrochimique : le transfert de masse T_m et le transfert de charge T_{e-} .

En effet lorsqu'un potentiel est appliqué à une électrode, une espèce Ox comme représentée sur le schéma 1 va se réduire à l'électrode (pour $E < E^\circ$), la concentration en espèce Ox au voisinage de l'électrode diminue et celle en espèce Red augmente. Ce phénomène crée alors un gradient de concentration qui va s'étendre jusqu'à une distance x de l'électrode. Le flux de Ox vers l'électrode, induit par des forces dues au gradient de concentration, est appelé

diffusion et le volume de la solution adjacent à l'électrode dans lequel le flux de diffusion existe est appelé couche de diffusion, d'épaisseur notée δ . Aussi, plus le potentiel est maintenu longtemps plus la couche de diffusion sera grande.

Dans le cas d'un transfert purement électronique, rapide et réversible d'une espèce redox dont le contrôle cinétique est limité par sa diffusion, la chronoampérométrie permet d'obtenir des informations sur le coefficient de diffusion des espèces électrochimiques et le nombre d'électrons échangés. Le courant faradique mesuré pour un processus limité par la diffusion est alors donné par l'équation 3 de Cottrell :

$$(3) \quad i_f(t) = nFCS\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

où $i_f(t)$ est le courant collecté en fonction du temps, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday (96 500 C.mol⁻¹), S est l'aire de la surface active de l'électrode (cm²) et D le coefficient de diffusion (cm².s⁻¹). Un chronoampérogramme est représenté sur le schéma 2 où l'on observe bien le courant diminuer en fonction du temps suite à l'application d'un potentiel.

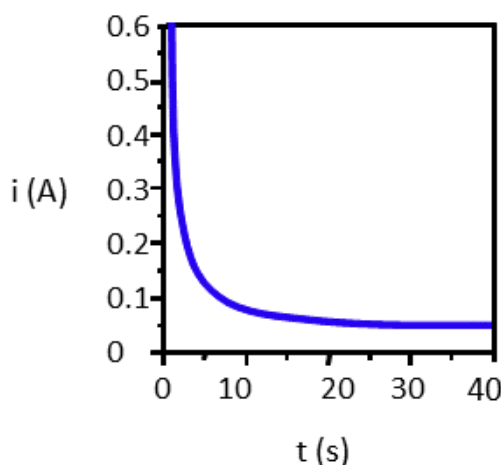


Schéma 2 : Chronoampérogramme d'une espèce redox contrôlée par de la diffusion.

ii. Cas de l'espèce redox immobilisée

Lorsque l'espèce redox est immobilisée à la surface d'une électrode, le système est affranchi de la diffusion et le courant faradique mesuré suit l'équation 4 suivante :

$$(4) \quad \frac{i_f(t)}{nFS} = -\frac{d\Gamma_{ox}(t)}{dt} = k_{red}\Gamma_{ox} - k_{ox}\Gamma_{red}$$

où, Γ_{ox} et Γ_{red} (pmol.cm⁻²) sont les concentrations surfaciques de l'espèce oxydée et réduite en fonction du temps en (pmol.cm⁻²) et k_{red} et k_{ox} (s⁻¹) les constantes cinétiques de réduction et d'oxydation.

b. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est quant à elle une technique où le courant est enregistré suite à l'application d'une rampe linéaire de potentiel de la forme $E = E_i \pm vt$, où E est le potentiel d'électrode en Volt (V), E_i le potentiel initial d'électrode et v la vitesse de balayage en $V.s^{-1}$. La rampe linéaire de potentiel est appliquée jusqu'à une valeur de potentiel maximal (E_{max}), puis le potentiel décroît, toujours en fonction de v jusqu'à revenir au potentiel initial E_i .

i. Cas d'une espèce en solution

Pour une espèce redox libre en solution et parfaitement réversible on obtient le voltamogramme cyclique (CV) caractéristique présenté schéma 3 A.

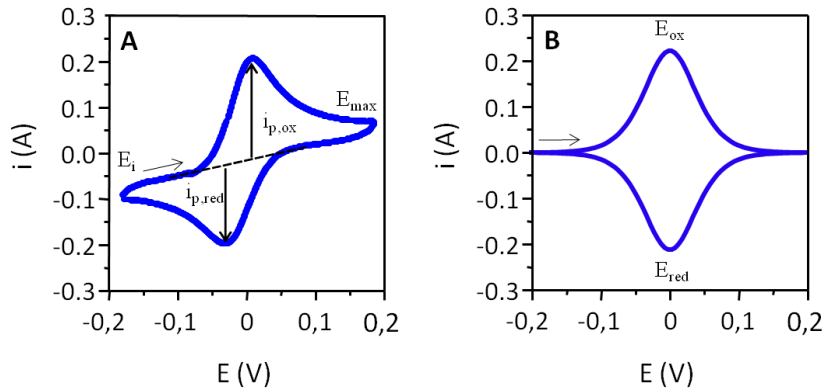


Schéma 3 : A : Voltamogramme cyclique d'une espèce redox libre en solution et B : Voltamogramme cyclique d'une espèce redox immobilisée à la surface d'une électrode.

Dans la forme de ce CV se retrouvent les processus de transfert de charge qui dépendent du potentiel. Au voisinage du potentiel standard E° de la sonde redox utilisée, l'espèce s'oxyde dans le sens aller et se réduit dans le sens retour. Cette technique apporte donc plus d'informations que la chronoampérométrie. L'apparition des pics d'intensité $i_{pic,ox}$ et $i_{pic,red}$ est due à la limitation par diffusion des espèces Red et Ox respectivement, et sont décrits par l'équation 5 :

$$(5) \quad i_{pic,red} = 0,446nFSC_{ox}^{sol} \sqrt{D_{ox}} \sqrt{\frac{nFv}{RT}}$$

où, $i_{pic,red}$ est le courant de pic de réduction et D le coefficient de diffusion de l'espèce oxydée ($m^2.s^{-1}$) et T la température (K).

ii. Cas d'une espèce redox immobilisée

Lorsque l'espèce redox est immobilisée à la surface de l'électrode, le processus d'échange électronique s'affranchit de la diffusion. Les pics d'oxydation et de réduction tendent alors à être symétriques et centrés sur le potentiel standard E° (schéma 3 B), et l'intensité de pic de réduction est donnée par l'équation 6 suivante :

$$(6) \quad i_{pic,red} = n^2 \times \frac{F^2 S \Gamma_{ox}}{4RT} \times \nu$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Bien qu'avec cette technique le courant ne soit pas représenté en fonction du temps, la dimension temporelle apparaît dans la vitesse de balayage ν , en V.s^{-1} . Ainsi, la résolution temporelle de la voltamétrie cyclique va dépendre :

- De la vitesse de balayage : plus elle sera élevée plus des espèces à durée de vie courte pourront être sondées. La fenêtre de potentiel et la vitesse de balayage définissent ainsi la fenêtre de temps explorée qui a pour valeur $2(E_i - E_{max})/\nu$.
- De l'échantillonnage du courant qui doit être le plus rapide possible pour mesurer avec précision le courant faradique dans une fenêtre de temps très courte.

3- Spectroélectrochimie en solution

Les techniques électrochimiques et spectroscopiques sont toutes les deux résolues en temps, si bien qu'à partir de l'analyse croisée des informations collectées lors de la même expérience, il est possible de caractériser et quantifier les espèces redox, associées à un instant t , à un courant et un potentiel donné. On peut alors attribuer les potentiels redox, le nombre d'électrons transférés, identifier une espèce formée et mesurer des cinétiques de transfert d'électrons interfaciales. Pour cela, il est alors nécessaire d'avoir une technique spectroscopique suffisamment sensible ou une quantité de molécules transformées assez grande afin de pouvoir réduire le temps d'intégration effectif de la mesure spectroscopique en conservant un rapport signal sur bruit (S/B) suffisant.

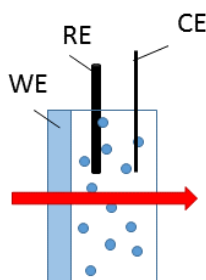
Lorsque la chronoampérométrie est couplée à la spectroscopie d'absorption UV-vis, on parle de chronoabsorptométrie et les données recueillies sont un chronoampérogramme et un chronoabsorptogramme. Ces données représentent respectivement des variations d'intensité et des variations d'absorbance en fonction du temps.

Lorsque la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'absorption UV-vis sont couplées, on parle de voltabsorptométrie, et les données expérimentales sont un voltamogramme cyclique (CV), qui représente la variation de courant de l'espèce redox en fonction du potentiel et un voltabsorptogramme cyclique (CVA) qui représente la variation d'absorbance en fonction du potentiel ou bien la dérivée de variation d'absorbance en fonction du temps nommé le DCVA.

a. Dispositif expérimental

La réalisation des expériences de spectroélectrochimie en solution nécessite une cellule qui intègre les trois électrodes et qui est adaptée à la technique spectrale utilisée.

Généralement les mesures sont réalisées en transmission (schéma 4) et requièrent des électrodes transparentes (oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO)) ou semi-transparentes (grille d'Au, de Pt...). Dans le cas de figure le plus fréquent les mesures sont réalisées à un potentiel imposé pour obtenir des données thermodynamiques (potentiel standard, nombre d'électrons échangés).



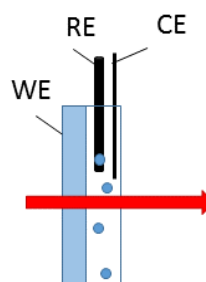
cellule classique

Schéma 4 : Montage spectroélectrochimique couramment rencontré pour un montage en transmission avec une électrode transparente ou semi transparente.

Dans ce type de montage l'espèce redox est en solution et doit diffuser jusqu'à l'électrode. Malgré l'association d'une agitation forte de la solution, l'étape de transport de matière à l'électrode est cependant limitante et nécessite plusieurs minutes pour que la totalité des molécules redox présentes dans la cuve soit convertie.

b. Les OTTLE : vers une meilleure résolution temporelle

Pour obtenir une meilleure résolution temporelle, une possibilité consiste à utiliser des cellules les plus fines possibles, les OTTLE (Optical Transparent Thin Layer Electrode) représentées schéma 5, où le rapport surface sur volume (S/V) est assez grand pour que quelques microlitres de la solution soient confinés au voisinage de l'électrode, ce qui permet de convertir en un temps relativement court l'intégralité des molécules présentes en solution.



OTTLE

Schéma 5 : Montages en transmission avec une électrode transparente (OTTLE : Optical Transparent Tin Layer Electrode)

Tant que l'épaisseur l de la cellule électrochimique est plus petite que la couche de diffusion δ ($l \ll \sqrt{2Dt}$, conditions de diffusion semi-infinie) le transfert de masse peut être négligé.

Ces OTTLE présentent deux avantages : une étude complète de la solution en un temps bref et une diminution de la distance entre l'électrode et les molécules redox. De tels dispositifs ne permettent d'atteindre que des résolutions temporelles de l'ordre de la seconde.¹²

c. Exemples

A titre d'exemple de cellules à couches minces en solution ou la voltamétrie cyclique et la spectroscopie UV-vis sont couplées, en 1982 *Bowden et al.*,¹³ ont été parmi les premiers à avoir utilisé la notion de voltabsorptométrie afin de caractériser l'électroactivité du cytochrome c (noté cyt-c, protéine hémique complexée au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) extrait de cœur de cheval, dont le comportement spectroélectrochimique en solution dans des cuves de faible épaisseur (1 mm) corrélait alors avec la théorie de Butler-Volmer pour un couple quasi réversible à un électron.

Les deux exemples suivants utilisent une autre technique, la spectroscopie IR et sont toutes deux des techniques en réflexion.

Des études récentes ont été réalisées en solution sur des épaisseurs de cellules plus faibles (100-200 μm) où dans ce cas la capacité d'accumuler des spectres par unité de temps est augmentée : grâce à un photomultiplicateur, plus de 50 spectres par seconde peuvent être enregistrés pendant l'application d'un potentiel ou une rampe de potentiel.

Ainsi un compromis entre la qualité du détecteur (rapport S/B) et l'épaisseur de la couche a permis à *Levillain et al.*⁹ de détecter des intermédiaires réactionnels de la tétracyanoquinone diméthane ayant des durées de vie courtes, grâce à la spectroélectrochimie FTIR résolue en temps.

Le second exemple présente une étude par spectroscopie FT-IRRAS de la benzoquinone et un dérivé ferrocényle afin d'élucider leur mécanisme électrochimique. Grâce à la mesure simultanée de la spectroscopie et l'électrochimie un intermédiaire réactionnel pour chaque composé a été déterminé grâce à leurs absorptions IR différentes des autres espèces redox présentes en solution.

4- Spectroélectrochimie de molécules immobilisées à la surface de l'électrode

a. Principe

L'immobilisation de la molécule redox à la surface de l'électrode présente un avantage : ¹⁴ plutôt que de diffuser, la molécule électroactive forme une monocouche à la surface de l'électrode. Deux types de transferts électroniques peuvent alors être envisagés (schéma 6) :

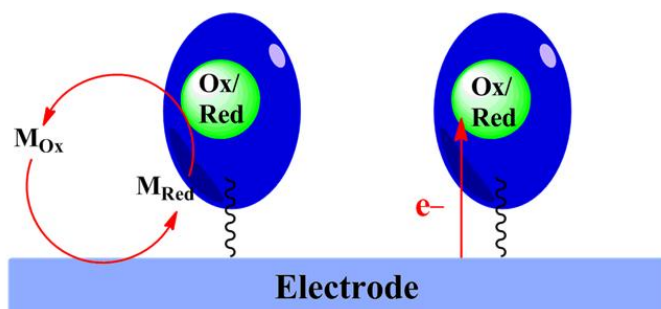


Schéma 6 : Modes de transfert électronique d'une espèce redox immobilisée sur une électrode : transfert d'électrons via un médiateur noté M_{Ox}/M_{Red} (gauche) et transfert d'électrons direct (droite)

- Le premier est un transfert médié : une espèce redox présente en solution nommée médiateur fait l'intermédiaire entre l'électrode et le centre redox enfoui ou éloigné de l'électrode comme pour les biomolécules type protéine. La cinétique de conversion du centre redox immobilisé est alors couplée à celle du transport par diffusion du médiateur et à la cinétique de transfert électronique de ce dernier avec l'électrode. Celui-ci a de faible distance à parcourir, son transport n'est donc pas limitant. Généralement le transfert médié est utilisé dans le cas d'études catalytiques.
- Le second est un transfert direct entre l'électrode et le centre redox immobilisé. Dans ce cas, on s'affranchit totalement de tout processus de diffusion. Ce transfert électronique direct permet de varier en continu le potentiel sur une large gamme et de faciliter la détermination des constantes cinétiques de transfert électronique hétérogène d'électron à l'interface, utile aussi pour des études de catalyses.¹⁵

Ainsi l'ensemble des molécules peut être converti très rapidement via la technique de chronoampérométrie ou de voltamétrie cyclique car l'espèce est très proche de l'électrode.

Il y a un certains nombres de difficultés inhérentes à ces techniques. Dans les cas où la (bio)molécule d'intérêt est immobilisée, les études par spectroélectrochimie peuvent être limitées en terme de sensibilité par la faible concentration surfacique de ces (bio)molécules, ce qui entraîne un courant faradique de faible intensité souvent difficile à distinguer du courant capacitif. L'immobilisation de la molécule engendre également une incertitude sur la conservation de ses propriétés (réaction chimique, structure tridimensionnelle, propriétés catalytiques). En effet, pour les biomolécules (protéines, enzymes) et notamment pour les

enzymes, l'interaction avec la surface de l'électrode peut entraîner une dénaturation partielle et changer les caractéristiques physicochimiques de la protéine.

Ainsi, la détection spectroscopique des molécules de faible recouvrement surfacique demande un rapport signal sur bruit satisfaisant difficile à obtenir en particulier lorsque le temps d'intégration est court, ce qui est nécessaire dès lors qu'une résolution temporelle est envisagée. On définit le temps d'intégration comme le temps d'exposition du détecteur pour enregistrer un spectre et le temps d'intégration effectif comme le temps nécessaire à l'accumulation de n spectres enregistrés dans les mêmes conditions avec pour chacun le même temps d'intégration. Dans notre cas, si le temps d'intégration est de 3 ms, alors le temps d'intégration effectif sera de $3n$ ms. Ceci améliore le rapport signal sur bruit S/B car il augmente proportionnellement à la racine carrée du nombre de mesures accumulées.¹⁶

L'utilisation d'un temps d'intégration effectif court est nécessaire dès lors qu'il est envisagé de suivre en temps réel une expérience d'électrochimie, comme par exemple une expérience de chronoampérométrie ou voltamétrie cyclique.

Différentes stratégies ont été utilisées afin de permettre le développement de techniques spectroélectrochimiques « en temps réel » adaptées à l'étude de monocouches et présentant des résolutions temporelles de l'ordre de la ms. Le rapport S/B doit alors être exploitable avec un temps d'intégration effectif de l'ordre de la ms. Ce dernier dépend de la sensibilité de la technique utilisée, des caractéristiques spectroscopiques de la molécule étudiée et de la quantité de molécules immobilisée.

b. Utilisation des techniques spectroscopiques très sensibles

Quelques exemples sont rapportés dans la littérature. *Heering et al.* ont étudié par microscopie de fluorescence couplée à l'électrochimie la métalloprotéine azurine immobilisée sur des surfaces d'or semi-transparentes modifiées par une monocouche de thiohexane pour la détermination de la cinétique de transfert d' e^- hétérogène.¹⁷ Ils ont obtenu des cinétiques de transfert électronique plus élevées pour des concentrations surfaciques de protéine de l'ordre de la monocouche et de la sous monocouche ($0,8$ à 5 pmol.cm^{-2}). Cependant les oxydes métalliques sont connus pour entraîner l'extinction du signal de fluorescence par effet FRET (transfert d'énergie par résonance de type Förster). Il convient donc d'être attentif quant à la faisabilité des expériences de fluorescence sur des surfaces d'oxydes métalliques.

Aussi un travail a récemment été publié pour l'étude du comportement de monocouches auto-assemblées de dérivés de biothiophène sur des surfaces d'Au par absorption UV-visible en mode réflectance avec un dispositif d'analyse très sensible.¹⁸ Des concentrations surfaciques de l'ordre de $0,1 \text{ nmol.cm}^{-2}$ ont été détectées grâce à l'utilisation d'un détecteur sensible mais également grâce au coefficient d'extinction molaire de la molécule qui est de l'ordre de $10\,000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

c. Augmentation de la quantité de matière immobilisée

Une autre stratégie est l'immobilisation d'une plus grande quantité de molécule à la surface de l'électrode. Pour conserver un transfert électronique rapide toutes les molécules doivent être en contact avec l'électrode. Une façon de faire est d'utiliser des électrodes mésoporeuses qui présentent une grande surface spécifique, surface sur laquelle les molécules sont adsorbées sous forme de monocouche. Du point de vue de la spectroscopie à transmission, le faisceau lumineux rencontrera plus de matière, ce qui améliorera la qualité du signal. La difficulté est de disposer d'un matériau transparent dans le domaine spectral d'analyse, conducteur et suffisamment poreux pour des analyses en spectroélectrochimie. Cette stratégie a été utilisée en spectroélectrochimie d'absorption UV-visible grâce aux développements des films d'oxydes métalliques mésoporeux, caractérisés par une bonne transparence dans le visible et une bonne conductivité.

5- Spectroélectrochimie sur des électrodes mésoporeuses transparentes d'oxyde métallique

a. Présentation

Les surfaces d'oxyde métallique transparentes sont composées d'oxyde et de métal, elles peuvent être semi-conductrices (oxyde de titane (TiO_2), oxyde d'étain (SnO_2)...) ou conductrices (oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO)...). Les semi-conducteurs présentent une bande interdite (gap entre le niveau de Fermi et la bande conductrice) grande et une fenêtre de potentiel limitée contrairement aux matériaux conducteurs (qui sont des semi-conducteurs dopés par des porteurs de charges pour diminuer le gap de la bande interdite).

A titre d'exemple d'étude de spectroélectrochimie sur une espèce immobilisée sur un oxyde métallique, la figure 1 présente la superposition du CV et du DCVA d'un peptide hémique, la micropéroxydase 11 (MP-11), immobilisée sur des électrodes mésoporeuses de SnO_2 .¹⁹

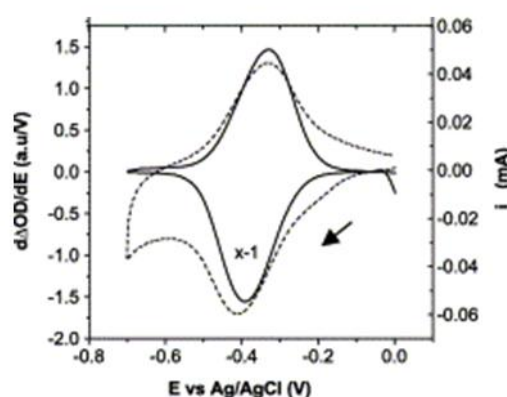


Figure 1 : CV (---) et DCVA (—) de la micropéroxydase 11 (MP-11) immobilisée sur des électrodes de SnO_2 . $V = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ dans du tampon NaPi 0,01 M pH= 8. © Copyright from Elsevier¹⁹

On observe que le DCVA ne présente pas de courant capacitif comparé au CV. En effet, la mesure optique est indépendante des phénomènes physiques à l'électrode comme celui de la double couche, et la mesure se fait dans le volume entier de l'électrode.

A ce jour, les (semi-)conducteurs mésoporeux transparents tels que TiO_2 , SnO_2 , ATO et ITO ont donné un nouveau souffle à la spectroélectrochimie. En effet, les oxydes métalliques mésoporeux transparents permettent d'obtenir de plus grandes concentrations surfaciques comparées aux surfaces d'oxydes métalliques planes.

Les électrodes utilisées pendant ces travaux de thèse sont des électrodes d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) composées de 90 % d'oxyde d'indium et 10 % d'oxyde d'étain. Ce matériau conducteur transparent est le plus largement utilisé, et présente une faible résistivité électrique (10^{-4} - $10^{-3} \Omega \text{ cm}$).²⁰⁻²² Cette faible résistivité est due au dopage par l'étain qui permet d'augmenter la concentration des porteurs de charge par une dégénérescence de la bande interdite. L'ITO présente une forte transmission > 90 % dans le domaine de l'UV visible et l'IR.²⁰

b. Préparation des Electrodes d'oxydes métalliques mésoporeuses transparentes

i. Films de Nanoparticules (Np) agrégées

Les films de Nanoparticules (Np) agrégées sont généralement faciles à mettre en œuvre et sont souvent préparées via la méthode dite de « blade coating ». Elle consiste en un dépôt d'une pâte de nanoparticules d'oxyde métallique sur une surface conductrice transparente à l'aide d'une spatule. La pâte est préparée à l'aide d'un monomère non volatile ou bien elle peut être commerciale. Une fois déposée, l'excès de pâte est retiré par un raclage à l'aide d'une lame. Une étape de chauffage à haute température (450 °C) est réalisée pour former le film mésoporeux.^{23,24}

Les films de Np agrégées présentent l'inconvénient de fournir une porosité généralement petite (~10-20 nm) non maîtrisée et une faible épaisseur (quelques μm à la dizaine de μm) comparés aux autres méthodes de préparation qui sont détaillées plus loin. L'organisation désordonnée des Np entraîne une porosité peu ouverte et rend difficile l'immobilisation d'une très grande quantité de molécules au sein de la structure tridimensionnelle.

ii. Films d'oxyde métallique préparés par la méthode chimique « sol-gel »

La méthode « sol-gel » est une méthode dite chimique car préalablement au dépôt, le précurseur du film d'oxyde métallique est formé par une réaction chimique en solution. Elle repose sur la polycondensation du précurseur inorganique autour d'assemblages supramoléculaires organiques. Le dépôt d'oxyde métallique peut se faire via différentes techniques, les principales utilisées sont le « spin-coating » (dépôt à la tournette) ou²⁵ le « dip-coating » (trempage),^{26 27} (schéma 7).

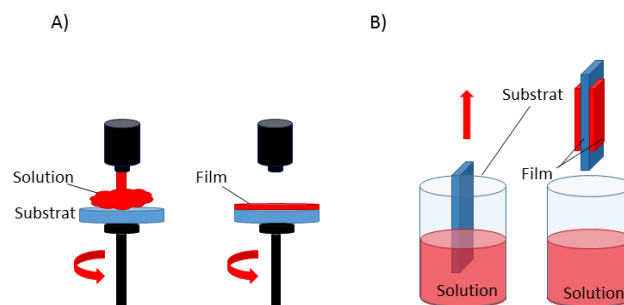


Schéma 7 : Représentations schématiques des principales techniques de dépôt utilisées pour la méthode sol-gel : A) spin-coating (dépôt à la tournette) et B) dip-coating (trempage).²⁸

Dans le cas du « spin-coating », le film est formé par dépôt d'une solution sur le substrat en rotation, tandis que dans le cas du « dip-coating » ce sont les phases successives de trempe/évaporation qui forment le film d'épaisseur désirée.

Quelle que soit la méthode de dépôt choisie, la préparation des films poreux d'oxyde métallique se divise en 3 étapes principales :

- La première est l'hydrolyse qui consiste à la formation d'une solution de précurseurs inorganiques à partir d'une espèce moléculaire généralement un alkoxyde dissout dans une solution hautement volatile (alcool). Pour créer la porosité du film, un agent structurant comme par exemple un polymère amphiphile est ajouté dans la solution. Compte tenu de sa nature amphiphile, ce dernier est en mesure de former des micelles et de s'auto-organiser au fur et à mesure de la condensation du film. Les alkoxydes sont ensuite hydrolysés dans des solutions par ajout d'eau acide, neutre ou basique.²⁷ Ce mélange est porté au reflux ou bien dissout à température ambiante. Des cycles de mélanges et de chauffage à reflux sont répétés plusieurs heures.²⁹
- La seconde étape est la condensation de ces précurseurs déposés sur une surface. Cette étape implique la formation de liaisons entre le métal et les ligands métal -hydroxyles (M-OH) ou -oxo (M=O) pour se polycondenser autour des molécules organiques sous forme de M-O-M ou M-OH-M par libération de molécule d'H₂O. L'agent structurant s'organise alors en micelle tandis que le précurseur inorganique condense progressivement. Cette étape d'auto-assemblage est induite par l'évaporation du solvant.
- La dernière étape est une pyrolyse de la surface afin de terminer la condensation de la phase inorganique par séchage à températures élevées, traitements UV et/ou l'extraction de solvant afin de retirer le gabarit de nature organique et former le film d'oxyde métallique poreux (de nature inorganique).

Les conditions de pH, la salinité, la quantité d'eau ajoutée lors de l'hydrolyse et la dilution de l'alkoxyde métallique influencent la vitesse de réaction impliquant une compétition entre

l'hydrolyse et la condensation. Le type de substrat utilisé lors d'un dépôt sol-gel peut également changer les propriétés physiques, électriques et/ou optiques du film d'oxyde métallique.³⁰ Les conditions de préparation sont donc déterminantes pour la structure finale (nanoparticules ou réseau) formée par le polymère inorganique.³¹

La maîtrise des conditions de préparations des films d'oxydes métalliques par la méthode « sol-gel » permet d'obtenir des films mésoporeux organisés d'épaisseur et de porosité parfaitement contrôlée.

Cependant ces films demandent beaucoup de temps de préparation car ils sont formés un par un c'est-à-dire électrode par électrode et il est difficile d'obtenir des films épais (> 200 nm) et de grande taille de pores (< 20 nm). Des films plus épais (quelques nm à 450 nm) peuvent être obtenus mais nécessite plusieurs cycles de dépôt.³²

iii. Préparation de films d'oxydes métalliques par la méthode physique

Le deuxième type de méthode est dite physique et repose sur un dépôt en phase vapeur de l'oxyde métallique sur un substrat. Il existe deux catégories de méthodes physiques. La première est nommée PVD (Physical Vapor Deposition) et la seconde CVD (Chemical Vapor Deposition). Elles se différencient par le moyen utilisé pour produire la vapeur : pour le PVD il s'agit d'une évaporation sous vide à haute température ou d'un bombardement par plasma (ou laser) d'oxyde métallique pure tandis que dans le cas du CVD, on utilise une réaction ou décomposition chimique d'oxyde métallique mélangé à des précurseurs volatiles qui jouent le rôle de porteur.³³ Les principales productions de vapeur se font par évaporation sous vide, pulvérisation cathodique ou pulvérisation par faisceau d'ions (sputtering), laser ou plasma.^{20,34,35} Il est même possible d'utiliser ces deux méthodes physiques de manière séquentielle pour préparer des films.³⁶ Cependant le principe de vaporisation d'oxyde métallique est le même pour le PVD et CVD (schéma 8).

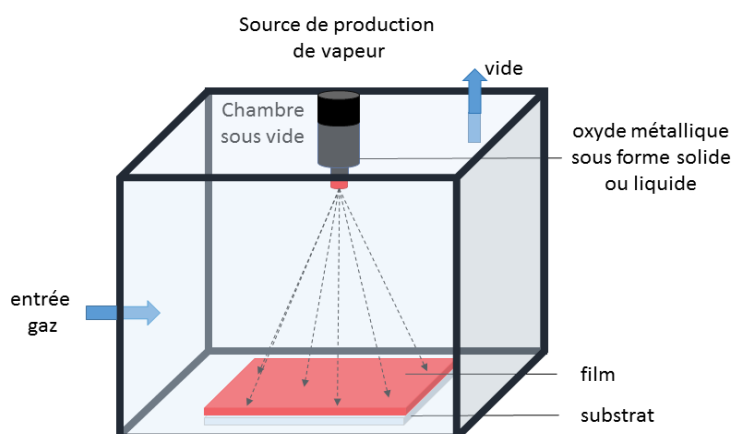


Schéma 8 : Principe de vaporisation de films d'oxyde métallique par dépôt physique (PVD) et dépôt chimique (CVD).

Dans le cadre de ces travaux de thèse une méthode de vaporisation physique est utilisée pour préparer les électrodes d'ITO mésoporeuses et sera développée ultérieurement (cf. Chapitre

3). Ce procédé permet d'obtenir des films d'épaisseur contrôlée, constitués de colonnes de Np déposées de manière fractale avec une porosité bien accessible (ouverte) de manière reproductible.³⁵

Ces méthodes chimiques et physiques donnent accès à des films poreux tridimensionnels constitués d'oxydes métalliques, dopés ou non dopés. Les différents paramètres de dépôt (température, pression et proportions de gaz) sont optimisés et facilement modulables afin d'obtenir les propriétés physiques et électriques désirées (conductivité, épaisseur du dépôt, transparence et porosité).²⁰ Il est possible d'obtenir des surfaces d'épaisseur de l'ordre du micromètre avec une porosité accessible, ce qui apporte une plus grande surface active. En conséquence une plus grande quantité de molécules peut être immobilisée à la surface, ce qui a une incidence sur le rapport signal sur bruit.

c. Modification des matériaux semi-conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie

i. Adsorption des molécules par interactions faibles

Durrant et al. ont largement contribué à l'utilisation de matériaux semi-conducteurs mésoporeux transparents de Np agrégées pour la spectroélectrochimie. Ils ont appliqué cette méthode avec succès pour former des films de Np agrégées de SnO₂, de TiO₂ et de ZnO de 4-8 µm d'épaisseur et de taille de pores de 10-20 nm (tableau 1). Leurs études se sont beaucoup axées sur des biomolécules.

Ils ont immobilisé la micropéroxydase 11 (MP-11) par adsorption passive sur ces électrodes. L'activité catalytique de la MP-11 a été testée par ajout de H₂O₂ qui engendrait la formation du radical hydroxyle, mis en évidence grâce à la coumarine (piège à radicaux) par spectroscopie UV-vis. L'électrochimie confirmait quant à elle que le potentiel obtenu est proche de celui du couple Fe³⁺/Fe²⁺ en solution (0,37 V vs Ag/AgCl).³⁷

Ce même groupe a aussi pu faire une analyse sélective d'un des hèmes présent au sein d'une protéine pentahémique, la nitrite réductase.³⁸ Grâce aux caractéristiques spectroscopiques différentes de ces hèmes, la contribution d'une de ces sous-unités lors du processus de réduction du nitrite a pu être mieux comprise. La constante cinétique de transfert électronique hétérogène a été déterminée ($k = 0,5 \text{ s}^{-1}$) en ciblant sa longueur d'onde d'absorption (442 nm).³⁸

Ils se sont également intéressés à la nature du matériau pour l'adsorption passive de biomolécules sur différentes surfaces d'oxyde métallique (tableau 1).^{23,39} Ainsi, ils ont montré en 2001,²³ qu'une interaction optimale entre l'électrode et une protéine était obtenue quand la charge de surface du film était opposée à celle de la protéine: la Green Fluorescent Protein (GFP) qui a un faible point isoélectrique (pI= 4,5) interagissait plus rapidement et permettait d'atteindre une plus grande concentration surfacique sur un film mésoporeux de ZnO (pI= 9,5), tandis que l'inverse a été observé pour le cyt-c (pI= 10,5 et pI du TiO₂= 6). Dès lors, il apparaissait comme capital de considérer le pI du matériau et de la biomolécule

d'intérêt pour des études spectroélectrochimiques résolues en temps de biomolécules. Plus tard, en 2003, ³⁹ ils montrèrent que des films de SnO₂ (pI= 5) permettaient l'immobilisation de biomolécules de pI très différents (pI du cyt-c= 10,5 et pI de l'Hémoglobine (Hb)= 6,8) comparé au TiO₂. De plus, ce matériau offrait une surface plus conductrice pour les études électrochimiques. Les surfaces d'oxyde d'étain semblaient donc le meilleur compromis entre le pI pour l'adsorption passive de biomolécule, la transparence pour les études spectrométriques et la conductivité pour les études électrochimiques.

Pour adsorber leur molécule sur leurs surfaces une solution a été de modifier le pI de la surface de leurs oxydes métalliques par une pré-fonctionnalisation avec de la poly-*L*-lysine. Cette molécule est chargée positivement et peut interagir de façon électrostatique avec la surface et les enzymes. ^{23,37,40} Des concentrations surfaciques de l'ordre de 4-9 nmol.cm⁻², ^{23,37,40} et jusqu'à 26 nmol.cm⁻² sur des films de ZnO ce qui est 25 % plus élevé que pour les autres concentrations surfaciques obtenues (tableau 1). ³⁹

Des flavoprotéines qui jouent le rôle de médiateur au sein de systèmes enzymatiques ont aussi été immobilisés sur un réseau de Np agrégées de SnO₂. ⁴⁰ L'objectif de leurs études était de mieux comprendre comment ils intervenaient lors d'une réaction redox au sein d'un site catalytique enzymatique. Le croisement des données obtenues par électrochimie et spectroscopie d'absorption UV-vis à différents pH a permis de mesurer des constantes de transfert électronique et de déterminer le transfert couplé électron-proton (à 1 ou 2 e⁻) du cycle isoalloxazine.

Tableau 1 : Comparaison des différentes études menées sur des surfaces de semi-conducteurs modifiées par différentes molécules.

sonde redox	Nature électrode	Préparation électrode	Epaisseur/ porosité	Γ (nmol.cm ⁻²)	Poly L-lysine	Ref.
Cyt-c et Hb	TiO ₂ SnO ₂	Np agrégées	4 µm/ 10-20 nm	NR 5,5	-	²³
MP-11	SnO ₂	Np agrégées	4 µm/ 10-20 nm	9	+	³⁷
Cyt-c GFP	TiO ₂ ZnO	Np agrégées	4 µm/ 10-20 nm	GFP : NR Cyt-c : 10,6 GFP : 26 Cyt-c : NR	-	³⁹
FMN Fld	SnO ₂	Np agrégées	4 µm/ ~10 nm	6 4	+	⁴⁰
Nrfa (Nitrite reductase)	SnO ₂	Np agrégées	4 µm/ 5-20 nm	NR	-	⁴¹
Viologène phosphonate	TiO ₂	Np agrégées	4 µm/ 10 nm	NR	- ^b	⁴²
Bis 2- phosphoéthyl 4-4'pyridinium	TiO ₂	Np agrégées	4 µm/ NR ^a	NR	- ^b	⁴³

^aNR=Non Renseigné, ^bgroupement d'ancrage utilisé est un phosphonate pour favoriser une liaison covalente

ii. Fonctionnalisation par interactions fortes

D'autres groupes, ^{42,43} ont fonctionnalisé des surfaces de Np agrégées de TiO₂ et le SnO₂ (cf. tableau 1) par des molécules qui comportent un groupement d'ancrage phosphonate afin de rendre l'interaction entre la molécule greffée et la surface plus forte et donc obtenir une monocouche plus stable et moins sensible aux effets de force ionique et de pH.

Par exemple, des expériences sur des films mésoporeux transparents d'oxyde de titane de 4 µm d'épaisseur modifiées par le viologène avec un groupement d'ancrage acide phosphonique ont été décrites (tableau 1). ⁴² En face de cette électrode de TiO₂ se trouvait une seconde électrode de SnO₂:Sb (oxyde d'étain dopé à l'antimoine) modifiée par la phénothiazine. L'application d'un potentiel de 1,2 V sur ce système entraînait la réduction du viologène qui devenait bleu et oxydait la phénothiazine qui devenait rouge. Ainsi, ils ont établi une fenêtre électrochromique (bleu-rouge) sans dégradation significative des performances du système pendant 10 000 cycles. Cette modification de surface par groupement d'ancrage semble donc être une très bonne alternative aux interactions électrostatiques.

On constate que les électrodes mésoporeuses semi-conductrices transparentes modifiées aussi bien par des molécules chimiques que des biomolécules (qui sont de plus grandes tailles comparé aux molécules chimiques) font l'objet d'expérimentations en spectroélectrochimie pour des études cinétiques et thermodynamiques. Ce qui est constaté également est que la nature du semi-conducteur, de la molécule et du mode d'accroche à la surface influencent la quantité de molécule adsorbée et la stabilité de la monocouche.

d. Modification des matériaux conducteurs mésoporeux transparents utilisés en spectroélectrochimie

Il existe également une classe d'oxydes métalliques transparents avec de meilleures propriétés conductrices : les semi-conducteurs dopés. Ce dopage entraîne la présence de plus de porteurs de charge qui diminue le gap d'énergie à franchir entre la bande de conduction et le niveau de Fermi (bande interdite), ce qui améliore la conductivité du matériau. Les matériaux conducteurs sont exploitables sur une plus grande fenêtre de potentiel comparé aux matériaux semi-conducteurs. Ces surfaces peuvent être préparées par les méthodes expliquées précédemment et sont utilisées pour des études en spectroélectrochimie similaires à celles développées pour les matériaux semi-conducteurs.

i. Fonctionnalisation par interactions faibles

Dans la littérature, des études de spectroélectrochimie utilisent l'ITO mésoporeux. Par exemple, *Wollenberger et al.* ⁴⁴ ont utilisé des surfaces d'ITO tridimensionnelles organisées préparées par la méthode « sol-gel » pour montrer que le Cyt-c peut être utilisé dans un biocapteur à superoxyde (O₂⁻) en présence de la superoxyde dismutase en solution. ⁴⁴ Ils ont

déterminé dans ces conditions expérimentales des concentrations surfaciques de 250 pmol.cm^{-2} et mesuré la cinétique de transfert électronique ($k = 1,2 \text{ s}^{-1}$). Il est particulièrement intéressant de noter que *Limoges et al.*⁴⁵ ont obtenu une valeur de transfert électronique dix fois supérieure ($k = 12 \text{ s}^{-1}$) pour le Cyt-c immobilisé sur des électrodes d'ITO poreuses nanostructurées préparées par la méthode PVD (films d'épaisseur de $2 \text{ }\mu\text{m}$ et de taille de pore 10-100 nm) (tableau 2).

Une autre hémoprotéine, la microperoxydase-11 (MP-11) a été immobilisée sur ces mêmes électrodes d'ITO mésoporeuses (avec épaisseur allant de $0,25$ à $2 \text{ }\mu\text{m}$).⁴⁶ Les constantes cinétiques de transfert électronique hétérogène sous argon ($k \approx 10 \text{ s}^{-1}$) et de catalyse lors de la réduction du dioxygène ont été déterminées. L'électrode modifiée n'était pas très stable, une diminution de la concentration surfacique au cours du temps (sous argon et sous O_2) était constatée malgré la force ionique faible.^{45,46}

D'autres matériaux dopés peuvent être utilisés. Des électrodes de Np agrégées d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) ont été étudiées par *Jones et al.*⁴⁷ pour l'immobilisation du Cyt-c et de l'azurine, une protéine contenant un centre métallique de cuivre. Ces molécules sont immobilisées par adsorption passive dans des conditions de faibles forces ioniques (Hepes 15 mM pH= 7 pour le Cyt-c et pH= 4 pour l'azurine) afin de favoriser les interactions électrostatiques. Les concentrations surfaciques obtenues sont identiques pour les deux molécules ($1,5 \text{ nmol.cm}^{-2}$) et une immobilisation stable du Cyt-c sur l'ATO mésoporeux a été remarqué (21 jours laissé dans une solution tampon Hepes 15 mM pH= 7).

Tableau 2 : Comparaison des différentes études menées sur des surfaces de semi-conducteurs modifiées par différentes molécules.

sonde redox	Nature électrode	Préparation électrode	Epaisseur/porosité	Γ (nmol.cm^{-2})	Poly L-lysine	Ref.
Cyt-c	ITO	Sol-gel	170 nm/ 15-20 nm	0,25	–	44
Cyt-c Nb	ITO	PVD	$2 \text{ }\mu\text{m}$ / 10-100 nm	0,45 0,6	–	45
MP-11	ITO	PVD	$1 \text{ }\mu\text{m}$ / 10-100 nm	0,29	–	46
Cyt-c Azurine	ATO	Np agrégées	NR/ 18 nm	1,5 NR	–	47
Rubpy(4- 4'PO ₃ H ₂ - bpy)(PF ₆) ₂	ITO	Sol-gel	0,55 μm / NR 2,5 μm / NR ^a 15,7 μm / NR	5,5 25 160	– ^b	48
Ru(bpy) ₂ bpy (COOH) ₂ (PF ₆) ₂	ATO	Sol-gel	480 nm/ 12,5 nm	NR	– ^b	49
PS-II	ITO	Np agrégées	$3 \text{ }\mu\text{m}$ / 100 nm	0,019	– ^c	50

^a NR : Non Renseigné ^bgroupement d'ancrage utilisé est un phosphonate pour favoriser une liaison covalente ^c Fonctionnalisation par un couplage EDC/NHS

ii. Fonctionnalisation par interaction forte

Des (bio)molécules redox comportant des groupements d'ancrage tels que des acides phosphoniques ou des acides carboxyliques ont été immobilisés sur des films de matériaux conducteurs.

Par exemple, des films de nanoparticules d'ITO d'épaisseur de 0,55 ; 2,5 et 15,7 μm préparés par méthode sol-gel (tableau 2) ont été modifiés par un complexe de ruthénium qui comporte un acide phosphonique.⁴⁸ Ce complexe a été immobilisé par adsorption passive en milieu organique. Des concentrations surfaciques de 5,5 ; 25 et 160 nmol.cm^{-2} ont été déterminées respectivement aux épaisseurs mentionnées ci-dessus. Ainsi, la concentration surfacique augmente proportionnellement avec l'épaisseur. Après 4 jours dans une solution aqueuse (100 mM HClO_4) seulement 10 % du complexe de ruthénium s'est désorbé. Ce complexe a montré qu'il pouvait catalyser l'oxydation de l'eau à $4e^-$ de manière efficace puisque la catalyse est observée pendant 8h par spectroélectrochimie (UV-vis) en temps réel.

D'autres travaux⁴⁹ rapportent l'immobilisation de complexes de ruthénium sur des surfaces d'ATO préparées par méthode sol-gel pour obtenir des films d'épaisseur de 480 nm et de porosité hautement organisée (12 nm). Le colorant électrochimiluminescent $\text{Ru}(\text{bpy})_2[\text{bpy}](\text{COOH})_2(\text{PF}_6)_2$ fonctionnalisé par des groupements acides carboxyliques a été immobilisé sur la surface d'ATO par adsorption passive en milieu organique. Un composé qui comporte un lien amine a préalablement été immobilisé sur la surface afin que l'acide carboxylique y forme une liaison amide. Une intensité d'électrochimiluminescence importante a été obtenue en milieu aqueux (1 mM tampon phosphate + tripropylamide).

Il existe des cas où une pré-fonctionnalisation par une monocouche de molécules chimiques est immobilisée par interaction forte sur la surface, pour ensuite interagir avec la sonde redox d'intérêt à étudier.

Par exemple, le photosystème II (PS-II) a été immobilisé sur des films de nanoparticules d'ITO (porosité 100 nm, épaisseur 3 μm) par couplage peptidique (EDC/NHS) avec une monocouche préalablement immobilisée (cf. tableau 2).⁵⁰ Les groupements amines du PS-II forment une liaison amide avec les acides carboxyliques apparents d'une monocouche de différentes tailles de chaînes alkyl bi-fonctionnalisées par un acide phosphonique et un acide carboxylique. Les concentrations surfaciques varient de 0,35 à 0,5 pmol.cm^{-2} et les irradiations à 679 nm du PS-II sous oxygène ont montré une meilleure activité catalytique pour les courtes chaînes alkyls (turn over frequency d' $\text{O}_2 = 0,6 \text{ s}^{-1}$).

e. Conclusion

Grâce aux caractères mésoporeux et transparent du matériau les électrodes mésoporeuses ont pu être utilisées pour obtenir des paramètres thermodynamiques et cinétiques par

spectroélectrochimie de molécules immobilisées. Des concentrations surfaciques de l'ordre de la nmol.cm^{-2} sont obtenues. La plus part des molécules sont adsorbées par interactions faibles (électrostatiques). Souvent ce sont des biomolécules immobilisées par adsorption passive sous conditions douces pour ne pas les désorber et préserver leur forme native. Les interactions électrostatiques sont favorisées :

- par modulation du pH,
- en tenant compte du point isoélectrique (pI) de la biomolécule et du matériau,
- en tenant compte de la force ionique de la solution d'adsorption
- par l'utilisation d'une monocouche d'une molécule pré-déposée avant adsorption.
17,23,37,44

Néanmoins, ces conditions impliquent une faible stabilité des électrodes modifiées car les études sont faites dans des conditions de faibles forces ioniques (allant ~ de 30-100 mM) ce qui rend difficile la compensation de la chute ohmique^{39,47,51} Or une immobilisation stable est primordiale pour les études cinétiques et les applications dans lesquelles peuvent être impliqués ces matériaux.

C'est un domaine en émergence notamment sur la stabilité intrinsèque. Augmenter la force ionique dans la cellule de spectroélectrochimie réduirait la chute ohmique et améliorerai la résolution temporelle de la technique puisque la constante de temps de la cellule $\tau = RC$ serait plus faible. Ainsi nous nous inspirons des groupements d'ancrage (acides phosphoniques, acides carboxyliques) pour chimisorber des molécules sur les surfaces d'oxydes métalliques par une réaction d'hétérocondensation qui est une réaction chimique au cours de laquelle deux molécules (ici un groupement d'ancrage et la surface) se combinent par élimination d'une molécule simple telle que l'eau.

Pour nos études de spectroélectrochimie un matériau conducteur a été choisi, précisément des électrodes d'ITO mésoporeuses transparentes.

6- Méthodes de modification covalente de surfaces d'oxydes métalliques d'ITO

Plusieurs groupements d'ancrage (silanes, acides carboxyliques, phosphates et/ou phosphonates et thiols)⁵²⁻⁵⁵ qui permettent des interactions fortes avec des oxydes métalliques sont présentés.

a. Les silanes

L'un des groupements explorés pour la modification covalente de surface sont les silanes. Des organosilanes (RSiX_3 avec habituellement $\text{X} = \text{Cl}$, OR' ou NR') sont adsorbés sur la surface par réaction en solution ou phase vapeur. En solution, l'immobilisation a lieu à température ambiante en solvant organique alors que la méthode en phase vapeur demande des conditions plus drastiques, haute température et pression réduite. L'obtention d'une monocouche

homogène dans chaque cas est difficile et demande la maîtrise des paramètres tels que la présence d'eau sur la surface et dans le solvant organique.^{56,57} Le mécanisme de condensation des silanes sur des surfaces d'oxydes métalliques proposé dans la littérature se divise en trois étapes. La première est une étape d'hydrolyse des organosilanes en silanols $\text{RSi}(\text{OH})_3$, la deuxième est la formation d'une liaison hydrogène entre les silanols formés et la surface pour se terminer par la condensation des espèces par libération d'une molécule d'eau (cf. schéma 9).⁵⁸

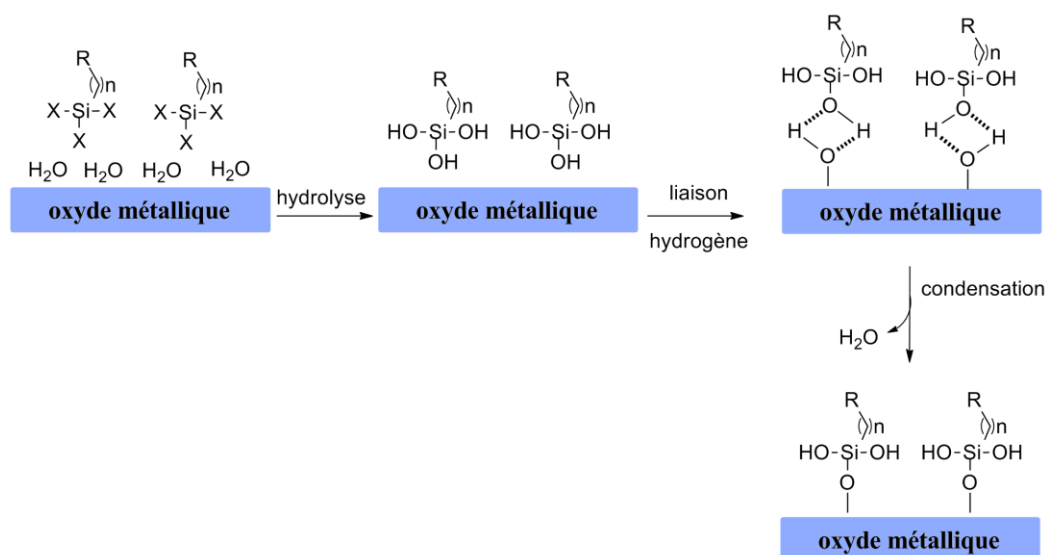


Schéma 9 : Mécanisme de formation de monocouche de silanes sur des surfaces d'oxydes métalliques comportant des groupements $-\text{OH}$.⁵⁸

Les silanes présentent une affinité généralement bonne pour les surfaces d'oxydes métalliques mais l'inconvénient majeur est la difficulté à contrôler le dépôt sous forme de monocouche car les silanols ont tendance à se polymériser et former des multicouches. De plus, si un site adjacent est disponible pour faire une seconde liaison $\text{Si}-\text{O}$ il est possible de former un mode de liaison bidenté. Il existe peu d'informations sur la stabilité dans le temps des monocouches de silanes sur l'ITO. La présence des silanes a été mise en évidence grâce à des méthodes spectroscopiques (Infra Rouge, XPS) mais ne renseignent pas sur le mode de liaison par chimisorption (liaisons fortes voire covalente) ou par physisorption (interactions faibles).^{59 60} La difficulté de contrôler la formation d'une monocouche est souvent constatée puisque des monocouches désordonnées sont obtenues.^{60 61}

b. Les phosphonates

Les phosphonates et les phosphates font partis des principaux groupements d'ancrage utilisés pour fonctionnaliser les oxydes métalliques. La méthode par trempe similaire à celle employée pour les silanes est généralement utilisée. Elle consiste en l'immersion de la surface dans une solution diluée de la molécule d'intérêt pendant plusieurs heures voire des jours. L'inconvénient majeur est l'obtention d'interactions faibles du type Van Der Waals, des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogènes. Les molécules adsorbées peuvent être

retirées par simple rinçage.⁶² La méthode « T-BAG » (tethering by aggregation growth) favorise la condensation du groupement acide phosphonique sur la surface d'oxyde métallique. Elle consiste en une étape d'adsorption passive de la molécule en solvant organique suivit d'une étape de chauffage à température élevée (150-250 °C) pendant plusieurs heures voire plusieurs jours afin de favoriser l'hétérocondensation selon le mode monodente ou bidente (schéma 10).⁶³ Une interaction surface-molécule forte est donc le facteur clé de la stabilité des surfaces modifiées.

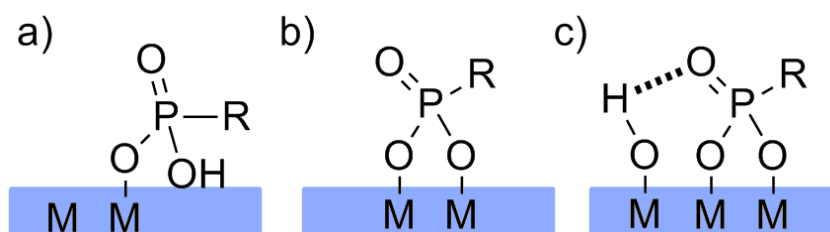


Schéma 10 : Principaux modes d'interactions covalentes entre un acide phosphonique et la surface d'oxyde métallique a) mode de liaison monodente, b) bidente et c) bidente accompagnée d'une liaison hydrogène. Etudes basées sur des analyses expérimentales et théoriques.^{64,65}

Les monocouches de composés phosphonates sur des surfaces d'ITO sont caractérisées par spectroscopie IR ou RMN dans le cas de particules modifiées. Ces surfaces étaient modifiées par adsorption passive et leurs stabilités n'étaient pas précisées.⁶⁶ Cependant il existe des travaux où le mode de liaison bidente du phosphonate sur la surface grâce à la spectroscopie Infrarouge Adsorption-Réflexion (IRRAS) a été mis en évidence par déplacements des valeurs de fréquences vibrationnelles des liaisons P-O.⁶⁷ Après avoir laissé à l'air ambiant les monocouches de phosphonates formées par adsorption passive en milieu aqueux et organique (50:50), une stabilité de quelques heures à 10 jours a été observée.⁶⁸ Cette stabilité peut dépendre de la taille de la chaîne alkyl portée par le phosphonate et le milieu (pH, force ionique) dans lequel se trouve la monocouche.⁶⁸ Les phosphonates présentent donc l'avantage de pouvoir faire des monocouches stables. Cependant pour favoriser l'hétérocondensation entre la surface et les phosphonates une étape de chauffage à haute température peut être nécessaire. Cette étape de chauffage peut donc être critique et engendrer la dénaturation ou un changement de conformation des molécules en surface.

c. Autres groupements d'ancrage

Les autres principaux groupements fonctionnels utilisés pour la modification de surface d'oxydes métalliques sont les acides carboxyliques et les thiols pour l'obtention de monocouches auto-assemblées (SAM). Celles-ci sont obtenues par des méthodes déjà mentionnées précédemment c'est-à-dire une adsorption passive en solution et parfois par vaporisation du composé directement sur la surface.

Dans le cas de modification de surfaces par ces autres groupements, par exemple les monocouches de diazonium formées par électrochimie, une liaison entre le carbone et la surface devrait s'établir mais la nature de cette interaction n'a pas été explicitement

déterminée.⁵⁵ Les acides carboxyliques présentent un léger avantage comparé aux autres groupements car ils pourraient établir une liaison en mode monodente (chimisorption) avec la surface. D'ailleurs après adsorption passive en milieu organique d'un composé qui possède un acide carboxylique et un thiol, chacun à une position terminale de la molécule, il a été constaté que l'acide carboxylique s'adsorbe préférentiellement sur la surface d'ITO.⁶⁹ La nature des interactions n'ont également pas été déterminées.⁶⁹

Le tableau 3 ci-dessous résume quelques exemples de monocouches immobilisées via différents groupements d'ancrage sur l'ITO et sont comparés aux autres oxydes métalliques.

Tableau 3 : Monocouches obtenues pour différents groupements d'ancrage sur ITO et comparaison avec les autres oxydes métalliques. + + : très bonne qualité, + - : correcte et - - : mauvaise.

type de surface	Groupements d'ancrage				
	silane	phosphate/ phosphonate	carboxylate	thiol	autres
ITO	+ - ^{59,60}	+ + ^{66-68,70}	+ - ^{52,66,71}	- - ^{66,71}	+ + R-N ₂ ⁺⁵⁵ + - R-NH ₂ ⁵⁹
SiO _x	+ + ^{72,73}	+ - ⁷⁴	+ - ⁷⁵		alcène ⁷⁶
Al ₂ O ₃	+ - ^{59,77}	+ + ^{54,78}	+ - ⁷⁹		
TiO ₂	+ - ⁵³	+ + ⁵³	+ - ⁵³		R-I ⁸⁰
SnO ₂	+ - ⁸¹	+ + ⁸²			
ZnO	+ - ⁵⁶	+ + ^{83,84}	+ -	+ - ^{83,84}	+ - R-NH ₂ et R-OH ⁸⁴

A partir de ces exemples, les comparaisons des différents groupements d'ancrage montrent que l'ITO n'est pas différent des autres oxydes métalliques et que les acides phosphoniques forment les couches les plus uniformes et robustes avec les oxydes métalliques comparé aux silanes, thiols et acides carboxyliques.^{22,85-88} Ils forment des interactions fortes entre la surface d'oxyde métalliques suggérant des modes de liaisons monodente et/ou bidente auxquelles peuvent s'ajouter une liaison métal-ligand ou une interaction de physisorption (interactions faibles). Les carboxylates peuvent établir une interaction forte avec la surface mais le fait qu'ils puissent en établir une seule (liaison monodente) rend leurs monocouches moins stables. Les autres groupements interagissant par des interactions faibles, ils sont donc peu intéressants pour nos études.

Ainsi, ce sont les acides phosphoniques/phosphates les meilleurs groupements d'ancrage pour former des monocouches stables sur de l'ITO.^{83,89,90}

d. Conclusion

Les objectifs recherchés pour ces travaux de thèse sont des conditions douces de modification de surfaces d'ITO transparentes et mésoporeuses pour à termes pouvoir immobiliser des biomolécules.

Les objectifs sont d'identifier les paramètres qui influencent l'efficacité du processus sous conditions douces qui aboutissent à des interactions fortes et ensuite de réaliser des études

plus approfondies de stabilité des surfaces d'ITO modifiées par des groupements acides phosphoniques. Les informations sur la stabilité des monocouches d'acides phosphoniques sur de l'ITO sont peu nombreuses. Par exemple, des études d'un colorant ³² (complexe de ruthénium modifié par des acides phosphoniques) immobilisé sur des surfaces d'ITO ont montrées que le photocatalyseur présentait un photocourant (induit par irradiation à la lumière visible) pendant 4h. Les expériences ont été réalisées dans du tampon phosphate (100 mM) en présence d'un médiateur.

Le protocole devra être réalisé sous conditions douces (milieux aqueux), par des molécules fonctionnalisées avec des acides phosphoniques afin d'accéder à une plus grande stabilité des monocouches (schéma 11).

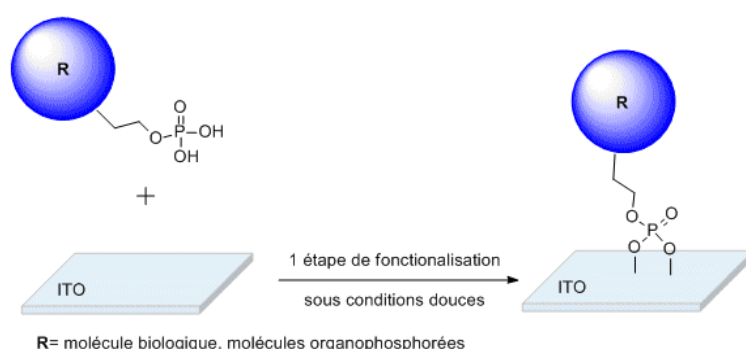


Schéma 11 : Mode de fonctionnalisation des surfaces d'ITO par des molécules organophosphorées en une étape sous conditions douces

Références

1. Kuwana, T., Darlington, R. K. & Leedy, D. W. Electrochemical studies using conducting glass indicator electrodes. *Anal. Chem.* **36**, 2023–& (1964).
2. Winograd, N., Blount, H. N. & Kuwana, T. Spectroelectrochemical measurement of chemical reaction first-order catalytic processes. *J. Phys. Chem.* **73**, 3456–& (1969).
3. Grant, G. C. & Kuwana, T. Spectroelectrochemical evaluation of first-order and pseudo-first-order reactions following charge transfer for chronoamperometry at transparent electrodes. *J. electroanalytical Chem.* **24**, 11–& (1970).
4. Petek, M., Neal, T. E. & Murray, R. W. Spectroelectrochemistry - application of optically transparent minigrid electrodes under semi-infinite diffusion conditions. *Anal. Chem.* **43**, 1069–& (1971).
5. McCreery, R. L., Pruiksma, R. & Fagan, R. Optical monitoring of electrogenerated species via specular reflection at glancing incidence. *Anal. Chem.* **51**, 749–752 (1979).
6. Xie, Q. J., Wei, W. Z., Nie, L. H. & Yao, S. Z. Theory and application of potential-step transmission chronoabsorptometry of long-pathlength spectroelectrochemical cells-single reversible electrode- reaction. *Anal. Chem.* **65**, 1888–1892 (1993).
7. Renault, C., Harris, K. D., Brett, M. J., Balland, V. & Limoges, B. Time-resolved UV-visible spectroelectrochemistry using transparent 3D-mesoporous nanocrystalline ITO electrodes. *Chem. Commun.* **47**, 1863–1865 (2011).
8. Dias, M. *et al.* Electrochemistry coupled to fluorescence spectroscopy: a new versatile approach. *Electrochem. commun.* **6**, 325–330 (2004).
9. Bellec, V. *et al.* In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ. *Electrochem. commun.* **3**, 483–488 (2001).
10. Zhou, Z. Y., Tian, N., Chen, Y. J., Chen, S. P. & Sun, S. G. In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured Pt electrode. *J. electroanalytical Chem.* **573**, 111–119 (2004).
11. Pluczyk, S. *et al.* UV-vis and EPR spectroelectrochemical investigations of triarylamine functionalized arylene bisimides. *RSC Adv.* **5**, 7401–7412 (2015).

12. Dai, Y., Zheng, Y., Swain, G. M. & Proshlyakov, D. A. Equilibrium and Kinetic Behavior of Fe(CN)₆(3-/4-) and Cytochrome c in Direct Electrochemistry Using a Film Electrode Thin-Layer Transmission Cell. *Anal. Chem.* **83**, 542–548 (2011).
13. Bowden, E. F. *et al.* Cyclic voltammetry and derivative cyclic voltabsorptometry of purified horse heart cytochrome-c at tin-doped indium tin oxide optically transparent electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7641–7644 (1982).
14. El Kasmi, A. *et al.* Adsorptive immobilization of cytochrome c on indium/tin oxide (ITO): electrochemical evidence for electron transfer-induced conformational changes. *Electrochem. commun.* **4**, 177–181 (2002).
15. Leger, C. & Bertrand, P. Direct electrochemistry of redox enzymes as a tool for mechanistic studies. *Chem. Rev.* **108**, 2379–2438 (2008).
16. Ping, S. *Thesis: In situ spectroelectrochemical techniques applied to electrocatalysis.* (2006).
17. Salverda, J. M. *et al.* Fluorescent Cyclic Voltammetry of Immobilized Azurin: Direct Observation of Thermodynamic and Kinetic Heterogeneity. *Angew. Chemie-International Ed.* **49**, 5776–5779 (2010).
18. Alévêque, O., Levillain, E. & Sanguinet, L. Spectroelectrochemistry on electroactive self-assembled monolayers: Cyclic voltammetry coupled to spectrophotometry. *Electrochem. commun.* **51**, 108–112 (2015).
19. Astuti, Y., Topoglidis, E., Gilardi, G. & Durrant, J. R. Cyclic voltammetry and voltabsorptometry studies of redox proteins immobilised on nanocrystalline tin dioxide electrodes. *Bioelectrochemistry* **63**, 55–59 (2004).
20. Kim, H. *et al.* Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* **86**, 6451–6461 (1999).
21. Huang, J. L., Jah, Y. T., Yau, B. S., Chen, C. Y. & Lu, H. H. Reactive magnetron sputtering of indium tin oxide films on acrylics morphology and bonding state. *Thin Solid Films* **370**, 33–37 (2000).
22. Armstrong, N. R., Veneman, P. A., Ratcliff, E., Placencia, D. & Brumbach, M. Oxide Contacts in Organic Photovoltaics: Characterization and Control of Near-Surface Composition in Indium-Tin Oxide (ITO) Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1748–1757 (2009).
23. Topoglidis, E., Astuti, Y., Duriaux, F., Gratzel, M. & Durrant, J. R. Direct electrochemistry and nitric oxide interaction of heme proteins adsorbed on nanocrystalline tin oxide electrodes. *Langmuir* **19**, 6894–6900 (2003).

24. Yang, H. & Jiang, P. Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating. *Langmuir* **26**, 13173–13182 (2010).
25. Aksu, Y., Frasca, S., Wollenberger, U., Driess, M. & Thomas, A. A Molecular Precursor Approach to Tunable Porous Tin-Rich Indium Tin Oxide with Durable High Electrical Conductivity for Bioelectronic Devices. *Chem. Mater.* **23**, 1798–1804 (2011).
26. Ramanan, S. R. Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts. *Thin Solid Films* **389**, 207–212 (2001).
27. Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J. & Ashley, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* **201**, 97–108 (1991).
28. Sanchez, C., Boissiere, C., Grosso, D., Laberty, C. & Nicole, L. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mater.* **20**, 682–737 (2008).
29. Jafan, M. M.-H., Zamani-Meymian, M.-R., Rahimi, R. & Rabbani, M. Effect of pyrolysis temperature on the electrical, optical, structural, and morphological properties of ITO thin films prepared by a sol-gel spin coating process. *Microelectron. Eng.* **130**, 40–45 (2014).
30. Predoana, L. *et al.* Influence of the substrate type on the microstructural, optical and electrical properties of sol-gel ITO films. *J. sol-gel Sci. Technol.* **71**, 303–312 (2014).
31. Grosso, D. *et al.* Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 309–322 (2004).
32. Hamd, W. *et al.* Dye-sensitized nanostructured crystalline mesoporous tin-doped indium oxide films with tunable thickness for photoelectrochemical applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8217–8225 (2013).
33. Maruyama, T. & Fukui, K. Indium tin oxide thin-films prepared by chemical vapor-deposition. *Thin Solid Films* **203**, 297–302 (1991).
34. Fung, M. K. *et al.* Indium Tin Oxide Nanorod Electrodes for Polymer Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 522–527 (2011).
35. Krause, K. M. *et al.* Surface Area Characterization of Obliquely Deposited Metal Oxide Nanostructured Thin Films. *Langmuir* **26**, 4368–4376 (2010).
36. Vomiero, A. *et al.* Sequential physical vapor deposition and chemical vapor deposition for the growth of In₂O₃–SnO₂ radial and longitudinal heterojunctions. *Appl. Surf. Sci.* **323**, 59–64 (2014).

37. Astuti, Y., Topoglidis, E. & Durrant, J. R. Use of microperoxidase-11 to functionalize tin dioxide electrodes for the optical and electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Anal. Chim. Acta* **686**, 126–132 (2011).
38. Kemp, G. L. *et al.* Opportunities for mesoporous nanocrystalline SnO₂ electrodes in kinetic and catalytic analyses of redox proteins. *Biochem. Soc. Trans.* **37**, 368–372 (2009).
39. Topoglidis, E., Cass, A. E. ., O'Regan, B. & Durrant, J. R. Immobilisation and bioelectrochemistry of proteins on nanoporous TiO₂ and ZnO films. *J. Electroanal. Chem.* **517**, 20–27 (2001).
40. Astuti, Y. *et al.* Proton-coupled electron transfer of flavodoxin immobilized on nanostructured tin dioxide electrodes: Thermodynamics versus kinetics control of protein redox function. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8001–8009 (2004).
41. Marritt, S. J. *et al.* Spectroelectrochemical characterization of a pentaheme cytochrome in solution and as electrocatalytically active films on nanocrystalline metal-oxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8588–+ (2008).
42. Cummins, D. *et al.* Ultrafast electrochromic windows based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films. *J. o fphysical Chem. B* **104**, 11449–11459 (2000).
43. Cinnsealach, R., Boschloo, G., Nagaraja Rao, S. & Fitzmaurice, D. Electrochromic windows based on viologen-modified nanostructured TiO₂ films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **55**, 215–223 (1998).
44. Frasca, S. *et al.* Mesoporous Indium Tin Oxide as a Novel Platform for Bioelectronics. *ChemCatChem* **2**, 839–845 (2010).
45. Schaming, D. *et al.* Spectroelectrochemical Characterization of Small Hemoproteins Adsorbed within Nanostructured Mesoporous ITO Electrodes. *Langmuir* **28**, 14065–14072 (2012).
46. Renault, C. *et al.* Unraveling the Mechanism of Catalytic Reduction of O₂ by Microperoxidase-11 Adsorbed within a Transparent 3D-Nanoporous ITO Film. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6834–6845 (2012).
47. Kwan, P. *et al.* Spectroelectrochemistry of cytochrome c and azurin immobilized in nanoporous antimony-doped tin oxide. *Chem. Commun.* **47**, 12367–12369 (2011).
48. Hoertz, P. G., Chen, Z., Kent, C. A. & Meyer, T. J. Application of High Surface Area Tin-Doped Indium Oxide Nanoparticle Films as Transparent Conducting Electrodes. *Inorg. Chem.* **49**, 8179–8181 (2010).

49. Hou, K. *et al.* Dye-Anchored Mesoporous Antimony-Doped Tin Oxide Electrochemiluminescence Cell. *Adv. Mater.* **21**, 2492–2496 (2009).
50. Kato, M., Cardona, T., Rutherford, A. W. & Reisner, E. Photoelectrochemical Water Oxidation with Photosystem II Integrated in a Mesoporous; Indium Tin Oxide Electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8332–8335 (2012).
51. Forget, A., Tucker, R. T., Brett, M. J., Limoges, B. & Balland, V. Tuning the reactivity of nanostructured indium tin oxide electrodes toward chemisorption. *Chem. Commun.* **51**, 6944–6947 (2015).
52. Carter, C. *et al.* Small molecule chemisorption on indium-tin oxide surfaces: enhancing probe molecule electron-transfer rates and the performance of organic light-emitting diodes. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25191–25202 (2006).
53. Brennan, B. J. *et al.* Comparison of silatrane, phosphonic acid, and carboxylic acid functional groups for attachment of porphyrin sensitizers to TiO₂ in photoelectrochemical cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16605–16614 (2013).
54. Hauffman, T. *et al.* Study of the Self-Assembling of n-Octylphosphonic Acid Layers on Aluminum Oxide. *Langmuir* **24**, 13450–13456 (2008).
55. Maldonado, S. *et al.* Surface modification of indium tin oxide via electrochemical reduction of aryldiazonium cations. *Langmuir* **22**, 2884–2891 (2006).
56. Helmy, R., Wenslow, R. W. & Fadeev, A. Y. Reaction of organosilicon hydrides with solid surfaces: An example of surface-catalyzed self-assembly. *J. Am. Soc.* **126**, 7595–7600 (2004).
57. Rozlosnik, N., Gerstenberg, M. C. & Larsen, N. B. Effect of solvents and concentration on the formation of a self-assembled monolayer of octadecylsiloxane on silicon (001). *Langmuir* **19**, 1182–1188 (2003).
58. Pujari, S. P., Scheres, L., Marcelis, A. T. M. & Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. chemie-international Ed.* **53**, 6322–6356 (2014).
59. Bermudez, V. M., Berry, A. D., Kim, H. & Pique, A. Functionalization of indium tin oxide. *Langmuir* **22**, 11113–11125 (2006).
60. Luscombe, C. K., Li, H. W., Huck, W. T. S. & Holmes, A. B. Fluorinated silane self-assembled monolayers as resists for patterning indium tin oxide. *Langmuir* **19**, 5273–5278 (2003).

61. Markovich, I. & Mandler, D. Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium–tin oxide (ITO) surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **500**, 453–460 (2001).
62. Thissen, P., Valtiner, M. & Grundmeier, G. Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *Langmuir* **26**, 156–164 (2010).
63. Chockalingam, M., Darwish, N., Le Saux, G. & Gooding, J. J. Importance of the Indium Tin Oxide Substrate on the Quality of Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids. *Langmuir* **27**, 2545–2552 (2011).
64. Mutin, P. H., Guerrero, G. & Vioux, A. Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules. *J. Mater. Chem.* **15**, 3761–3768 (2005).
65. Li, H., Paramonov, P. & Bredas, J. L. Theoretical study of the surface modification of indium tin oxide with trifluorophenyl phosphonic acid molecules: impact of coverage density and binding geometry. *J. Mater. Chem.* **20**, 2630–2637 (2010).
66. Gardner, T. J., Frisbie, C. D. & Wrighton, M. S. Systems for orthogonal self-assembly of electroactive monolayers on Au and ITO- an approach to molecular electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6927–6933 (1995).
67. Paniagua, S. A. *et al.* Phosphonic acid modification of indium-tin oxide electrodes: Combined XPS/UPS/contact angle studies. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7809–7817 (2008).
68. Jo, K., Yu, H. Z. & Yang, H. Formation kinetics and stability of phosphonate self-assembled monolayers on indium-tin oxide. *Electrochim. Acta* **56**, 4828–4833 (2011).
69. Yan, C., Zharnikov, M., Golzhauser, A. & Grunze, M. Preparation and characterization of self-assembled monolayers on indium tin oxide. *Langmuir* **16**, 6208–6215 (2000).
70. Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10058–10062 (2005).
71. Cerruti, M. *et al.* Influence of indium-tin oxide surface structure on the ordering and coverage of carboxylic acid and thiol monolayers. *J. Phys. D-applied Phys.* **40**, 4212–4221 (2007).
72. Herzer, N., Hoeppener, S. & Schubert, U. S. Fabrication of patterned silane based self-assembled monolayers by photolithography and surface reactions on silicon-oxide substrates. *Chem. Commun.* **46**, 5634–5652 (2010).

73. Alang Ahmad, S. A. *et al.* Micrometer- and Nanometer-Scale Photopatterning Using 2-Nitrophenylpropyloxycarbonyl-Protected Aminosiloxane Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1513–1522 (2009).
74. Vega, A., Thissen, P. & Chabal, Y. J. Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide. *Langmuir* **28**, 8046–8051 (2012).
75. Motreff, A. *et al.* Chemisorption of fluorous copper(ii)-carboxylate complexes on SiO₂ surfaces: versatile binding layers applied to the preparation of porphyrin monolayers. *Chem. Commun.* **46**, 2617–2619 (2010).
76. Ter Maat, J. *et al.* Photochemical Covalent Attachment of Alkene-Derived Monolayers onto Hydroxyl-Terminated Silica. *Langmuir* **25**, 11592–11597 (2009).
77. Mitchon, L. N. & White, J. M. Growth and Analysis of Octadecylsiloxane Monolayers on Al₂O₃ (0001). *Langmuir* **22**, 6549–6554 (2006).
78. Giza, M., Thissen, P. & Grundmeier, G. Adsorption kinetics of organ-ophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminium surfaces. *Langmuir* **24**, 8688–8694 (2008).
79. Tzvetkov, G. *et al.* Bonding and Structure of Glycine on Ordered Al₂O₃ Film Surfaces. *Langmuir* **20**, 10551–10559 (2004).
80. Chen, J. *et al.* Formation of Molecular Monolayers on TiO₂ Surfaces: A Surface Analogue of the Williamson Ether Synthesis. *Langmuir* **27**, 6879–6889 (2011).
81. Armstrong, N. R. & Shepard, V. R. Differential-capacitance studies of silane-modified tin oxide (SnO₂) electrodes at low modulation frequencies. *J. Phys. Chem.* **85**, 2965–2970 (1981).
82. Holland, G. P. *et al.* NMR Characterization of Phosphonic Acid Capped SnO₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **19**, 2519–2526 (2007).
83. Perkins, C. L. Molecular Anchors for Self-Assembled Monolayers on ZnO: A Direct Comparison of the Thiol and Phosphonic Acid Moieties. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18276–18286 (2009).
84. Chen, J., Ruther, R. E., Tan, Y., Bishop, L. M. & Hamers, R. J. Molecular Adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0) Single-Crystal Surfaces: Morphology and Charge Transfer. *Langmuir* **28**, 10437–10445 (2012).

85. Hotchkiss, P. J. *et al.* The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for Use in Organic Electronic Applications. *Acc. Chem. Res.* **45**, 337–346 (2012).
86. Nonglaton, G. *et al.* New approach to oligonucleotide microarrays using zirconium phosphonate-modified surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1497–1502 (2004).
87. Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Berlin, A. & Pagani, G. Adsorption of ferrocene compounds on indium-tin-oxide electrodes. Enhancement of adsorption by decomposition of ferrocenium molecules by oxygen. *Langmuir* **14**, 1728–1733 (1998).
88. Purvis, K. L., Lu, G., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Surface characterization and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1808–1809 (2000).
89. Lim, M. S. *et al.* Adsorption and desorption of stearic acid self-assembled monolayers on aluminum oxide. *Langmuir* **23**, 2444–2452 (2007).
90. Martini, L. A. *et al.* Modular Assembly of High-Potential Zinc Porphyrin Photosensitizers Attached to TiO₂ with a Series of Anchoring Groups. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14526–14533 (2013).

Chapitre 2 : Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par des sondes organophosphorées sous conditions douces

Chapitre 2 : Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par des sondes organophosphorées sous conditions douces.....	40
1- Méthodologie de fonctionnalisation de surfaces d'ITO	41
a. Choix de la sonde redox	41
b. Conditions d'adsorption	42
c. Méthodologie d'analyse.....	42
d. Nettoyage des électrodes.....	44
2- Protocole de fonctionnalisation	47
3- Caractérisation des électrodes modifiées par du FMN	48
a. Isotherme et cinétique d'adsorption	48
b. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées.....	50
c. Stabilité des électrodes modifiées	52
d. Interprétation des résultats	53
4- Influence de l'état de surface de l'ITO sur le processus de chimisorption	54
a. Effet de l'hydratation sur les électrodes d'ITO planes nues.....	55
b. Effet de l'hydratation sur l'adsorption du FMN sur des électrodes d'ITO planes	57
5- Immobilisation de différentes sondes redox organophosphorées sur des électrodes d'ITO planes de la molécule organique à la biomolécule	58
a. Etude de dérivés ferrocényles : résultats et analyses	58
b. Comparaison avec le FMN.....	61
c. Adsorption compétitive entre les dérivés ferrocényles et le FMN	62
d. Immobilisation de biomolécules sur des surfaces planes d'ITO	63
i. Etude du FAD sur des électrodes d'ITO planes	63
ii. Etude d'une sonde type oligodéoxynucléotide (ODN) synthétique fonctionnalisée.....	65
iii. Conclusion	67
6- Mécanisme d'hétérocondensation des molécules organophosphorées sur des surfaces d'ITO sous conditions douces	68
a. Mécanismes d'hétérocondensation reportés dans la littérature	68
b. Mécanisme d'hétérocondensation proposé en milieu aqueux	69
7- Conclusion	71
Références.....	72

Afin d'optimiser le processus de fonctionnalisation de surface d'ITO par des molécules organophosphorées, nous avons tout d'abord étudié l'effet de différents prétraitements de l'ITO avant fonctionnalisation et l'influence du rinçage après adsorption passive de sondes organophosphorées. Ce travail a été réalisé grâce à l'analyse de monocouches de flavine mononucléotide (FMN). Ensuite nous avons utilisé d'autres molécules redox et d'autres groupements d'ancrage afin d'étudier le processus de fonctionnalisation.

1- Méthodologie de fonctionnalisation de surfaces d'ITO

a. Choix de la sonde redox

Il est important de déterminer les paramètres clés pour la modification de surfaces d'ITO en conditions douces et à température ambiante (TA= 20 °C). Pour faciliter la compréhension de l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption, les études seront détaillées pour le FMN immobilisé sur des surfaces planes d'ITO commerciales (8-12 Ω/\square , d'épaisseur 120-160 nm).

La molécule de FMN présentée schéma 12, est un cofacteur redox actif par son cycle diméthylisoalloxazine impliquant un transfert à 2 e^- en solution aqueuse.⁶ Elle porte un phosphate terminal susceptible d'interagir avec la surface d'ITO. Ces cofacteurs ont un rôle important dans le transfert d'électrons au sein d'enzymes qui oxydent un substrat organique, et l'oxydoréduction du cycle isoalloxazine peut également être suivie par spectroscopie UV-visible puisque il absorbe dans le domaine UV-vis et que ses différents états redox présentent des spectres d'absorption différents.^{7,8}

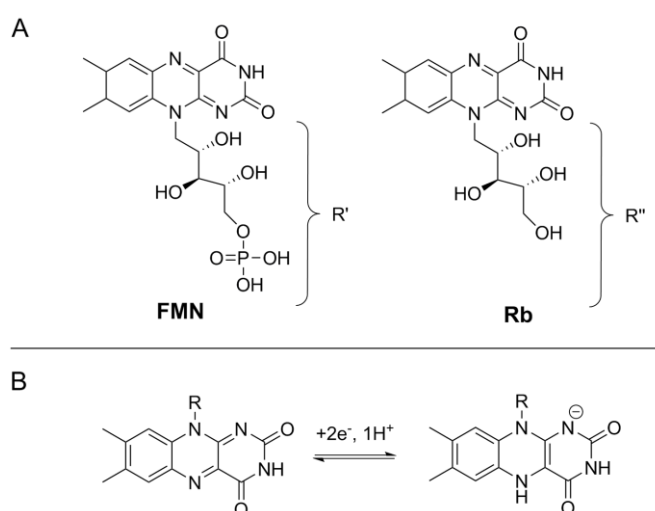


Schéma 12 : A : Structures de deux sondes de type flavine, le FMN et de la riboflavine Rb B : Etats redox du système diméthylisoalloxazine du FMN et Rb pour un transfert à 2e⁻ à pH= 7 avec R= R' ou R'' selon la molécule.⁶

Ces caractéristiques électrochimiques et spectroscopiques font du FMN, une sonde redox de choix pour nos études puisqu'il présente l'avantage d'être soluble dans l'eau et donc de pouvoir travailler sous conditions douces.

b. Conditions d'adsorption

Puisque la modification de la surface est réalisée par adsorption passive en milieu aqueux, la fonctionnalisation passe en premier lieu par une phase d'approche de la molécule vers la surface. Pour favoriser cette approche, il semble important de choisir judicieusement le pH. En effet, les dérivés organophosphorés ont deux groupements acido-basiques et donc deux valeurs de pK_a d'ordre de grandeur $pK_{a1} \approx 1,5-2,4$ et $pK_{a2} \approx 6-8$. Ces pK_a varient d'une ou deux unités de pK_a selon les groupements fonctionnels (alkyl, alcool...) auquel est lié le phosphore du phosphate et du phosphonate.⁹⁻¹¹ Ainsi, le pH choisi lors de l'adsorption passive sera compris entre 5 et 6 afin que l'ITO soit chargé positivement ($pI \sim 6$)¹² et que le phosphate soit déprotoné au moins une fois pour favoriser l'interaction entre le FMN et la surface d'ITO. Le protocole de fonctionnalisation va donc impliquer une étape au cours de laquelle les électrodes d'ITO planes sont plongées 15 à 19 heures dans une solution 100 μM de FMN dans l'eau à $pH \approx 5-6$.

Comme nous souhaitons étudier les molécules fortement physisorbées voire chimisorbées, une étape de rinçage après adsorption du composé sur la surface s'avère nécessaire pour désorber les espèces faiblement adsorbées sur la surface (schéma 13).

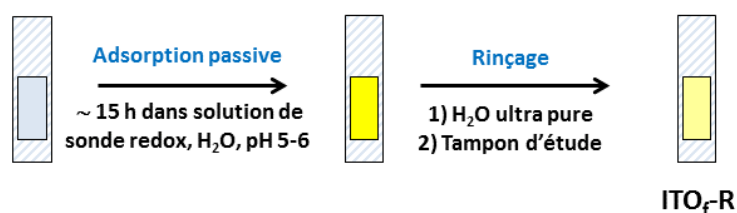


Schéma 13 : Protocole de fonctionnalisation des surfaces d'ITO par des sondes redox organophosphorées sous conditions douces.

Le processus de rinçage se fait en deux étapes : la première est un rinçage de 5 min à l'eau ultra pure sous agitation et la seconde consiste à changer les conditions de pH et de force ionique du milieu, l'électrode étant plongée 10 min dans une solution de tampon Hepes (45 mM, pH 7, + KCl 0,32 M à 50 °C). Le fait de chauffer le milieu facilite la désorption des espèces faiblement adsorbées (par interactions électrostatiques) pour nos études (voir dans la section 4).

c. Méthodologie d'analyse

L'électrochimie est une méthode de choix pour une analyse des monocouches de FMN formées à la surface d'ITO puisque c'est une molécule électroactive qui implique un transfert de 2 électrons (schéma 12). Ces études sont faites dans une solution tampon d'Hepes 45 mM $pH = 7,0$ + KCl 0,32 M dans laquelle il n'y a pas de sonde redox (ici le FMN).

A partir du voltamogramme cyclique (CV), il est possible de déduire si l'espèce est bien immobilisée, afin d'avoir une idée sur le transfert d'électrons et le taux de recouvrement Γ de

FMN immobilisé sur la surface grâce à l'intégration des pics d'oxydation et de réduction. Le suivi de la concentration surfacique (Γ) en fonction du temps renseigne sur la stabilité des électrodes modifiées et sera réalisée lorsque les conditions de fonctionnalisation seront déterminées.

La figure 2 (courbe noire) présente un CV avec un pic réversible symétrique, caractéristique d'une espèce immobilisée, ici le FMN après 1 h d'immersion dans la solution tampon.

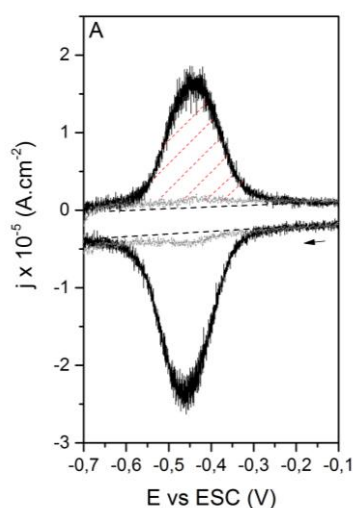


Figure 2 : CV d'électrodes d'ITO planes modifiées par du FMN (noir) et la Rb (gris) après 1h dans le tampon Hepes 45 mM pH 7,0 (+ KCl 0,32 M). L'adsorption est faite dans une solution de concentration 100 μ M pour chaque molécule. Les traits pointillés rouges correspondent à l'intégration du pic cathodique du FMN immobilisé sur une électrode d'ITO et les traits pointillés noir correspondent au courant capacitif.

L'interprétation électrochimique de ce CV sera discutée plus loin mais afin d'évaluer la contribution du phosphate et/ou du cycle isoalloxazine dans l'interaction avec la surface d'ITO, ce CV est comparé à celui de la Riboflavine (Rb) (schéma 12 p.41) après 1 h d'immersion dans la cellule électrochimique. Les conditions d'adsorption sont similaires à celles du FMN (19h d'adsorption passive dans une solution de Rb 100 μ M dans l'eau ultra pure). Après rinçage, l'électrode présente une faible vague réversible (figure 2 CV gris). Le CV de la Rb est de très faible intensité comparé à celui du FMN. Ainsi, une adsorption négligeable de la Rb ($\Gamma=3 \text{ pmol.cm}^{-2}$), ~ 40 fois moindre que le FMN ($\Gamma=116 \text{ pmol.cm}^{-2}$) sur la surface d'ITO est possible, malgré l'absence du phosphate terminal comme groupement d'ancrage. Après 24h d'immersion dans la solution tampon, aucun courant faradique n'est détecté. La riboflavine semble donc physisorbée sur la surface et présente de faibles taux de recouvrements, ce qui permet de mettre en avant l'implication du groupement phosphate dans l'interaction FMN-surface d'ITO.

A ce stade les conditions de fonctionnalisation par adsorption passive des électrodes d'ITO planes par le FMN restent à être optimisées. Cependant l'état de surface brut de l'électrode d'ITO peut présenter des contaminants et défavoriser l'adsorption d'une sonde redox. Afin de répondre à cette problématique, différents prétraitements appliqués à la surface d'ITO vont être évalués dans les paragraphes suivants.

d. Nettoyage des électrodes

Les oxydes métalliques exposés à l'air ambiant sont susceptibles de capter des contaminants tels que l'eau et les molécules carbonées présents. Ceci implique la nécessité de nettoyer les électrodes avant l'étape de fonctionnalisation.¹³ Dans la littérature, les procédures de nettoyage sont nombreuses ainsi, il est difficile de trouver une procédure type. Certains groupes vont rincer leurs électrodes dans différents solvants organiques sous ultrasons, étape à laquelle s'ajoute parfois un traitement basique (K_2CO_3 , NH_4OH) puis divers rinçages (eau ultra pure, solvants organiques ou solution basique).¹⁴⁻¹⁸

Notre objectif étant d'extrapoler la méthode sur des électrodes mésoporeuses nanostructurées, les ultrasons seront évités afin de ne pas détruire la structure tridimensionnelle des électrodes d'ITO mésoporeux. Aussi des trempes successives dans différents solvants à température modérée (50 °C) semblent être le choix le plus adapté dans notre cas. D'après l'étude effectuée par *Dulcey et al.*¹³ sur des surfaces d'ITO, le trichloroéthylène (TCE) est un solvant qui permet de nettoyer environ 20 % de polluants carbonés. Ils ont également essayé de combiner le lavage à 50 °C au TCE à des lavages successifs dans l'acétone, le méthanol ou un traitement basique dans l'isopropanol (IPA), KOH-IPA toujours à 50 °C. Les deux combinaisons les plus efficaces qui ressortent de ces études sont TCE/acétone/MeOH et TCE/acétone/MeOH/KOH-IPA.¹³ Le trichloroéthylène et le méthanol sont des solvants hautement toxiques. Il était difficile de remplacer le TCE du fait de son efficacité particulière, en revanche nous avons choisi de remplacer le méthanol par l'éthanol dans la procédure de nettoyage.

Sur la base de ces observations, l'effet de différentes procédures de nettoyage à 50 °C a été évalué comme pour les études de *Dulcey et al.* grâce à la quantité de FMN greffée sur ITO déterminée immédiatement (Γ_0) ou 7h (Γ_{7h}) après immersion dans la cellule électrochimique. Lorsque les électrodes ont été soumises à un traitement basique 10 % KOH-IPA, aucune adsorption de FMN n'a été observée.

Tableau 4 : Concentrations surfaciques du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO planes après t= 0 et 7h dans le tampon Hepes (45 mM + 0.32 M KCl, pH=7 I= 0.32 M, T= 20 °C). L'électrode est plongée 19h dans une solution de FMN de concentration 100 µM dans l'eau ultra. Les électrodes sont ensuite rincées dans l'eau ultra pure et dans le tampon Hepes (45 mM + 0.32 M KCl, pH=7 I= 0.32 M, T= 50 °C).

Conditions de nettoyage	Γ_0 (pmol.cm ⁻²)	Γ_{7h} (pmol.cm ⁻²)
10 min EtOH à 50 °C	80	52
1) 10 min à 50 °C dans TCE	120	76
2) 10 min à 50 °C dans acétone		
3) 10 min à 50 °C dans EtOH		
1) 3h à 50 °C dans TCE	120	74
2) 10 min à 50 °C dans acétone		
3) 10 min à 50 °C EtOH		
1) 10 min à 50 °C dans TCE	0	0
2) 10 min à 50 °C dans acétone		
3) 10 min à 50 °C dans EtOH		
4) 1h KOH (10 %) dans IPA		

D'après le tableau 4, l'électrode nettoyée seulement à l'éthanol présente des recouvrements surfaciques (juste après immersion et 7h d'immersion dans le tampon Hepes) de FMN plus faibles comparé à des électrodes nettoyées par trempes successives dans les trois solvants TCE/Acétone/EtOH. L'utilisation de l'éthanol seul n'est donc pas assez efficace pour décontaminer la surface de polluants potentiels. Ce nettoyage revient donc à une surface d'électrodes nues d'ITO brutes (non nettoyées) nommée ITO-B.

Nous avons alors sondé l'influence du temps de trempé pour savoir s'il améliore ou non la quantité de FMN immobilisé ; ainsi on observe également que lorsque l'électrode est rincée 10 min ou 3h dans le TCE à 50 °C, les valeurs de Γ_0 et Γ_{7h} sont similaires. Un temps de trempé plus long n'améliore donc pas l'adsorption de la sonde, 10 min suffisent.

A partir des résultats obtenus par électrochimie, la procédure de nettoyage des électrodes d'ITO adoptée est une trempé successive de 10 min à 50 °C pour chaque solvant, TCE, acétone puis EtOH. Les électrodes sont ensuite séchées puis utilisées directement.

L'état de surface des électrodes nues d'ITO (non nettoyées) (ITO-B) et après avoir été nettoyées (ITO-N) est analysé par spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS). Celle-ci nous renseigne sur la composition atomique des électrodes nues avant et après nettoyage.

Deux types de surfaces d'électrodes d'ITO planes brutes notées ITO-B et des surfaces d'ITO ayant subi le protocole de nettoyage décrit et choisi précédemment notées ITO-N, ont été étudiées par XPS donnant les spectres globaux normalisés par rapport à l'intensité du pic d'In(3d) représentés sur la figure 3.

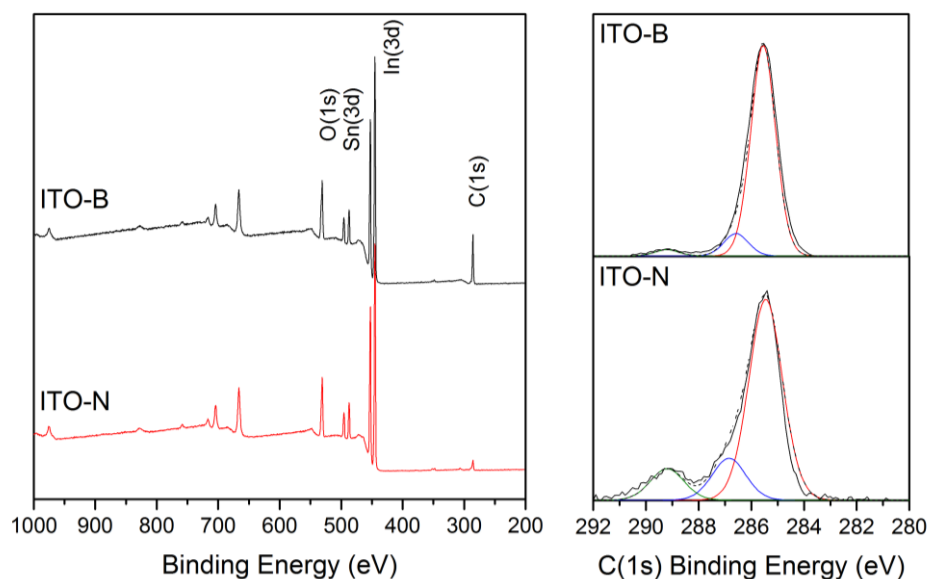


Figure 3 : Gauche : Spectres de deux échantillons d'ITO brut (non nettoyé) ITO-B (noir), et nettoyé ITO-N (rouge). Droite : Spectres XPS et fit des pics du C(1s) sur des électrodes d'ITO-B et ITO-N. Les pics de C(1s) sont simulés par trois composantes, les carbones des chaînes aliphatiques (rouge), les carbones liés à des fonctions esters et alcools (bleu) et les carbones liés à des groupements carbonyles (vert).

Le tableau 5 montre la composition atomique des échantillons ITO-B et ITO-N. La composition d'ITO (proportion de Sn et d'In) est calculée à partir des facteurs de sensibilité relative (RSF) de l'In et Sn qui sont de 4,359 pour l'In(3d_{5/2}) et 4,725 pour le Sn(3d_{5/2}). Une composition en In₂O₃ et en SnO₂ de valeur respective 0,78 et 0,22 est obtenue. Le taux de dopage de SnO₂ de 20 % est en accord avec les données des échantillons d'ITO commerciaux.
^{* 19} A partir des %In et %Sn le ratio Sn/In est calculé, sa valeur est constante pour les deux échantillons et est de 0,14. Le fait que leur valeur demeure inchangée indique que la procédure de nettoyage n'affecte pas la stœchiométrie de l'ITO.¹³

Tableau 5 : Compositions atomiques surfaciques mesurées par XPS sur des surfaces d'ITO planes commerciales avant (ITO-B) et après nettoyage (ITO-N).

Echantillon	Nettoyage	% C	% In	%Sn	%O	Sn/In
ITO-B	non	50,5	16,0	2,23	31,2	0,14
ITO-N	oui	21,1	26,4	3,75	48,8	0,14

Les analyses XPS de l'ITO sont basées sur des travaux XPS de surface d'ITO menés par Bermudez *et al.*¹⁹ Le produit des fonctions *Gaussian/Lorentzian GL(30)* et des valeurs fixes de fwhm sans contrainte d'intensité et de position de pic sont définis au préalable dans le logiciel CasaXPS puis utilisés pour le fit des différents pics.¹⁹ Les pics sont simulés avec différentes composantes. Concernant ceux de l'In 3d_{5/2} et de Sn 3d_{5/2} trois composantes sont utilisées. Le pic principal à 444,5 eV pour l'In et 486,6 eV pour Sn correspond à la matrice

^{*} L'ITO fournit par Sigma Aldrich présente un pourcentage de Sn qui varie entre 10-20 %.

d'oxyde (In_2O_3 et SnO_2). Un deuxième groupe de pics à 445,2 et 487,2 eV est attribué aux atomes d'In ou Sn liés à des hydroxydes (In- ou Sn-OH).^{14,19-22} Nous avons constaté que la modélisation d'un troisième pic est nécessaire pour que le fit corresponde au mieux au pic obtenu expérimentalement.

La présence de polluants organiques sur la surface peut être constatée par la présence d'un pic de C(1s) vers 285,5 eV sur les spectres XPS. Ce pic est modélisé avec trois composants carbonés (cf. figure 3). Le pic principal à 285,5 eV correspond à des carbones aliphatiques, celui à 286,7 eV est caractéristique de carbones liés à des fonctions esters et alcools (C-OH et C-O-C) et le troisième à 289 eV est caractéristique de carbones liés à un carbonyle (C=O). On observe l'efficacité du nettoyage vis-à-vis des contaminants carbonés par une diminution presque de moitié du %C, il passe de 50,5 à 21,1% (tableau 5) entre l'échantillon ITO-B et ITO-N et qui est même visible sur le pic correspondant au C(1s) du spectre global figure 3. Les proportions des autres pourcentages atomiques sont relativement invariables.

Ces résultats montrent l'efficacité du nettoyage à retirer les différents contaminants carbonés présents sur la surface et confirment donc l'importance de l'étape de nettoyage de la surface avant la fonctionnalisation par une sonde redox.

2- Protocole de fonctionnalisation

Après avoir étudié les différentes étapes de fonctionnalisation des surfaces d'ITO, le protocole de fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par des sondes organophosphorées sous conditions douces est présenté schéma 14. Ce protocole se divise en 3 étapes distinctes :

- 1) Le nettoyage par trempes successives de 10 min à 50 °C dans le TCE, l'acétone et l'EtOH (ITO-N).
- 2) La fonctionnalisation par adsorption passive pendant 15-20 heures à pH 5-6 (ITO_F-N).
- 3) Le rinçage (15 min) de l'électrode modifiée dans l'eau ultra pure sous agitation puis dans le tampon d'étude à 50 °C pour se débarrasser des molécules très faiblement adsorbées à la surface (ITO_F-NR).

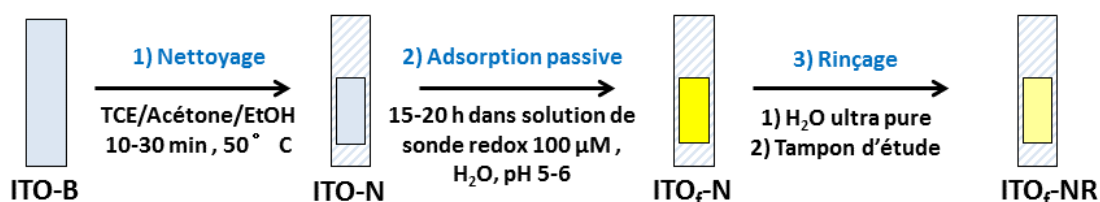


Schéma 14 : Protocole de fonctionnalisation des électrodes d'ITO par des sondes redox organophosphorées dans des conditions douces.

3- Caractérisation des électrodes modifiées par du FMN

a. Isotherme et cinétique d'adsorption

Le protocole de fonctionnalisation des électrodes planes par des sondes organophosphorées est établi, cependant les conditions d'adsorption restent à être testées afin de confirmer si elles sont bien saturantes. Ainsi, des études cinétiques et thermodynamiques d'adsorption du FMN sur les surfaces d'ITO sont présentées dans le paragraphe suivant.

La détermination de la concentration optimale de FMN en solution lors de la fonctionnalisation est établie par la mesure de l'affinité du FMN pour l'ITO.

Pour cela des valeurs de concentrations surfaciques immédiatement après immersion dans la cellule d'électrochimie (Γ_0) sont mesurées pour les électrodes d'ITO_F-NR plongées dans des solutions de concentrations croissantes en FMN, notées d'une manière générale $[\text{FMN}]_{\text{sol}}$. Ces valeurs de Γ_0 sont représentées en fonction de $[\text{FMN}]_{\text{sol}}$ sur la figure 4 A. On observe qu'à partir de 20 μM un plateau est atteint, montrant que la surface est saturée en FMN immobilisé. C'est donc la concentration seuil à franchir pour une fonctionnalisation optimale. L'isotherme de Langmuir qui suppose d'avoir des sites d'adsorption tous identiques et qu'il n'y ait aucune interaction entre les adsorbats va permettre la simulation des données expérimentales obtenues selon l'équation 7, représentée en rouge sur la figure 4 A :

$$(7) \quad \Gamma_0 = \Gamma_0^{\max} \times \left(\frac{K_{\text{ads}} \times [\text{FMN}]_{\text{sol}}}{1 + K_{\text{ads}} \times [\text{FMN}]_{\text{sol}}} \right)$$

où Γ_0^{\max} (pmol.cm^{-2}) est la concentration surfacique maximale, $[\text{FMN}]_{\text{sol}}$ la concentration de FMN en solution et K_{ads} (M^{-1}) est la constante d'affinité d'adsorption. Les valeurs calculées pour K_{ads} et Γ_0^{\max} sont respectivement 10^5 M^{-1} et 150 pmol.cm^{-2} . La constante d'affinité obtenue est proche de celle publiée pour des molécules de FMN immobilisées sur de la poudre de TiO_2 ($1,7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$).²³ La concentration surfacique calculée correspond à environ 30 % du recouvrement d'une monocouche dense de flavine qui est d'environ 500 pmol.cm^{-2} .

24

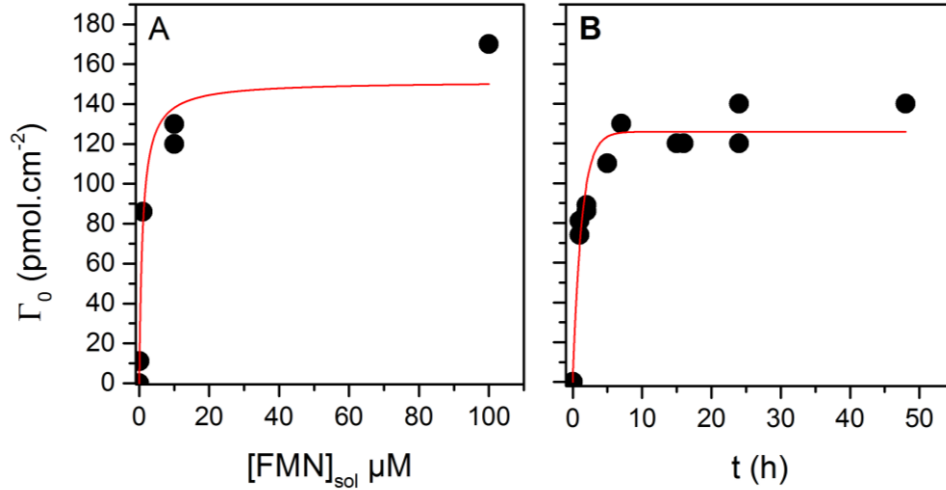


Figure 4: A : Isotherme d'adsorption obtenue sur des électrodes d'ITO_F-NR fonctionnalisées par du FMN. Les données expérimentales sont simulées avec une isotherme de Langmuir (—) avec $K_{ads} = 10^5 \text{ M}^{-1}$ et $\Gamma_0^{max} = 150 \text{ pmol.cm}^{-2}$. B : Cinétique d'adsorption obtenue à partir d'une électrode d'ITO fonctionnalisée et rincée. La concentration de FMN en solution est 100 μM. Les données expérimentales sont simulées avec une fonction mono-exponentielle et une constante cinétique d'adsorption $k_{ads} = 0,77 \text{ h}^{-1}$.

L'étude cinétique d'adsorption a ensuite été réalisée. Ainsi, des électrodes modifiées par du FMN (ITO_{FMN}-R) sont plongées pendant différentes durées dans une solution de FMN 100 μM dans l'eau puis ont été interrogée en voltamétrie cyclique. Leur concentration surfacique juste après immersion dans la solution tampon (Γ_0) a été mesurée puis représentée en fonction du temps d'adsorption passive (figure 4 B). La cinétique d'adsorption du FMN est ensuite modélisée par modèle de l'isotherme de Langmuir selon l'équation 8 qui relie la concentration surfacique maximale obtenue à l'équilibre Γ_0^{max} (pmol.cm⁻²) en fonction de la constante cinétique d'adsorption k_{ads} de la sonde sur la surface sous conditions saturantes (100 μM). (figure 4 B). Elle indique une cinétique de pseudo premier ordre caractérisée par une constante d'adsorption apparente $k_{ads} = 0,77 \text{ h}^{-1}$. On observe que la saturation est atteinte après 3 heures d'adsorption dans une solution de 100 μM.

$$(8) \quad \Gamma_0 = \Gamma_0^{max} \times (1 - e^{(-k_{ads}t)})$$

Le protocole de fonctionnalisation est désormais établi pour le FMN ; et par la suite l'électrode sera incubée dans une solution de 100 μM, 15-20 heures.

b. Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées

La figure 5 A présente les CV obtenus avec : (a) une électrode nettoyée puis fonctionnalisée par le FMN (ITO_{FMN}-N) et (b) la même électrode qui a ensuite été rincée 5 min dans l'eau ultra pure sous agitation puis 10 min dans le tampon Hepes à 50 °C sans agitation (ITO_{FMN}-NR).

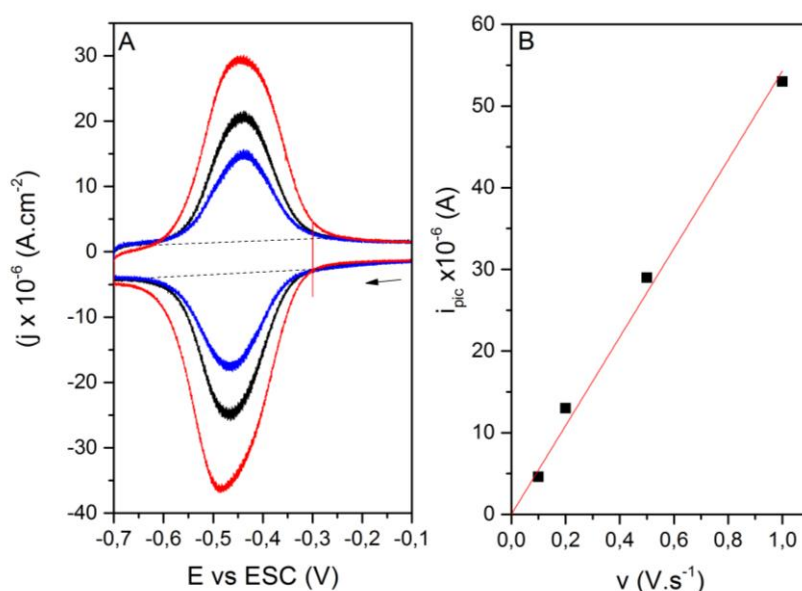


Figure 5: A : CV du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO_{FMN}-N immédiatement après immersion dans la cellule d'électrochimie (rouge) et ITO_{FMN}-NR en fonction du temps t_0 (noir) et t_{7h} (bleu) d'immersion l'Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M à TA). L'adsorption est faite dans une solution de concentration 100 µM pH=5-6. B : Courant de pic obtenu pour le FMN immobilisé sur une électrode d'ITO plane après 1h de désorption dans le tampon Hepes 45 mM pH 7,0 (+ KCl 0,32 M) en fonction de la vitesse de balayage. La courbe rouge (—) est un fit linéaire des valeurs expérimentales obtenues.

D'après le (CV) figure 5 A, les potentiels de pics d'oxydation et de réduction du FMN sont $E_{ox} = -0,44$ et $E_{red} = -0,46$ V (vs ESC) soit $E^{\circ'} = -0,45$ V et $\Delta E_p = -0,02$ V (vs ESC) à faible vitesse de balayage ($v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$). La valeur de $E^{\circ'}$ obtenue est proche de celle de la littérature du FMN en solution à pH= 7 ($E^{\circ'} = -0,43$ V (vs ESC)).⁶ La différence de potentiel de pic ΔE_p , quant à elle, renseigne sur l'immobilisation de l'espèce et le transfert électronique avec la surface. Plus la valeur de ΔE_p est proche de 0 mV plus les pics d'oxydation et de réduction sont symétriques, ce qui est caractéristique d'une espèce immobilisée et d'une cinétique de transfert d'électron interfacial non limitante dans les conditions expérimentales utilisées (c'est-à-dire à faible vitesse de balayage).^{25,26} D'après la figure 5 B, on observe une relation linéaire entre le courant de pic d'oxydation et la vitesse de balayage selon l'équation 9 suivante :

$$(9) \quad i_{pic} = n^2 \times \frac{F^2 S \Gamma}{4RT} \times v$$

où, n est le nombre d'électrons transférés, F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}), S est la surface active (cm^2), Γ est la concentration surfacique d'espèce immobilisée (mol.cm^{-2}), R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (Kelvin). A partir de la pente obtenue grâce à une régression linéaire ($p=5,3.10^{-5} \text{ C.J}^{-1}$), il est possible de déterminer soit le nombre d'électrons échangés (qui est de $2 e^-$), soit la concentration surfacique Γ (pmol.cm^{-2}) si on l'on fait l'hypothèse d'un transfert à $2 e^-$. La linéarité obtenue est caractéristique d'une molécule greffée qui ne diffuse pas.

Sur la figure 5 A, la symétrie entre le pic cathodique et anodique n'est pas parfaite car il peut rester un peu d'oxygène présent dans la cellule qui explique l'intensité légèrement plus grande du pic de réduction comparé à celui d'oxydation. D'après le tableau 6 les concentrations surfaciques initiales (Γ_0) du FMN sont dépendantes du rinçage effectué car elles sont plus faibles pour l'électrode ITO_{FMN}-N (220 pmol.cm^{-2}) que pour l'électrode ITO_{FMN}-NR (120 pmol.cm^{-2}). L'étape de rinçage permet donc de retirer des adsorbats faiblement adsorbés à la surface.

Tableau 6 : Valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction, de ΔE_p et de largeur à mi-hauteur (fwhm) à différents temps d'immersion dans la cellule d'électrochimie contenant du tampon Hepes (45 mM , pH= 7,0, + KCl 320 mM) des électrodes ITO_{FMN}-N et ITO_{FMN}-NR.

	Echantillon	E_{red} (V vs ESC)	E_{ox} (V vs ESC)	ΔE_p (mV vs ESC)	fwhm (mV vs ESC)	Γ (pmol.cm^{-2})
t_0	ITO _{FMN} -N	-0,47	-0,44	30	169	220
t_0	ITO _{FMN} -NR	-0,47	-0,44	30	147	120
t_{1h}	ITO _{FMN} -NR	-0,47	-0,44	30	140	116
t_{7h}	ITO _{FMN} -NR	-0,47	-0,44	30	132	93
t_{24h}	ITO _{FMN} -NR	-0,47	-0,44	30	132	72

La valeur de la largeur de pic à mi-hauteur (fwhm) renseigne quant à elle sur le transfert électronique : pour un système idéal Nernstien la valeur de fwhm est de 45 mV dans le cas d'un transfert à $2 e^-$, soit $96/n$ (avec n le nombre d'électrons transférés).²⁵ Les valeurs expérimentales de potentiels de pic d'oxydation, de réduction, de ΔE_p et de fwhm du FMN sont les mêmes quel que soit le temps d'immersion dans la cellule d'électrochimie. Entre 0 et 24 h d'immersion de l'électrode dans la solution tampon donnent des valeurs de ΔE_p de 30 mV et des valeurs de fwhm comprises entre 132-147 mV (vs ESC) pour l'électrode ITO_{FMN}-NR (tableau 6). Les valeurs sont plus grandes que celles supposées pour un système Nernstien idéal impliquant un transfert à $2 e^-$ (c'est-à-dire 45 mV), mais les valeurs de fwhm (75-150 mV) sont similaires à celles du FAD adsorbé déjà reportées dans la littérature.²⁶⁻²⁸ Ce comportement peut être dû à une inhomogénéité d'adsorbats ou de sites d'interactions sur la surface ou bien à des interactions défavorables entre les molécules de FMN adsorbées.

Les électrodes sont suivies au cours du temps passé dans la solution tampon, une diminution du courant faradique est constatée ce qui indique que la quantité de FMN adsorbée sur la surface diminue. D'après le tableau 6, les valeurs de fwhm diminuent quand la concentration surfacique diminue, ce qui semble indiquer que les interactions entre adsorbats sont responsables de la largeur des vagues.²⁹

c. Stabilité des électrodes modifiées

La stabilité de ces électrodes est estimée à partir de la cinétique de désorption qui consiste à représenter la concentration surfacique du FMN en fonction du temps d'immersion dans le tampon d'Hepes à pH= 7,0 pour chacune de ces électrodes (figure 6). Un profil de désorption similaire pour chaque électrode est observé c'est-à-dire une désorption du FMN importante les deux premières heures pour ensuite tendre vers une valeur constante de concentration surfacique.

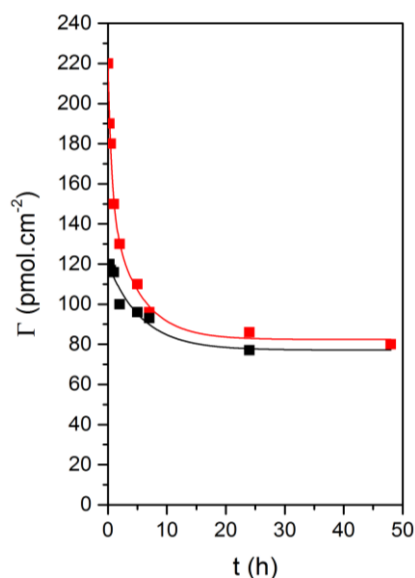


Figure 6 : Cinétique de désorption du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO directement après adsorption passive (rouge) et après rinçage (noir). Les données expérimentales sont simulées avec une fonction mono- ou une bi-exponentielle décroissante.

D'après le tableau 7, les concentrations surfaciques initiales Γ_0 (obtenues juste après immersion de l'électrode modifiée dans la cellule d'électrochimie) sont de 220 pmol.cm^{-2} pour les électrodes d' $\text{ITO}_{\text{FMN-N}}$. Cette concentration surfacique diminue à 120 pmol.cm^{-2} lorsque l'électrode est rincée après l'adsorption passive ($\text{ITO}_{\text{FMN-NR}}$). Les valeurs obtenues sont du même ordre que celles reportées dans la littérature pour des monocouches de dérivés type flavines ($52\text{-}500 \text{ pmol.cm}^{-2}$).^{24,30,31}

La courbe de l'électrode d' $\text{ITO}_{\text{FMN-N}}$ (courbe rouge) commence à des concentrations surfaciques plus élevées que l'électrodes d' $\text{ITO}_{\text{FMN-NR}}$ (courbe noire) pour ensuite tendre toutes les deux vers une valeur de Γ_∞ du même ordre $\sim 80 \text{ pmol.cm}^{-2}$ (tableau 7).

Tableau 7 : Concentrations surfaciques en pmol.cm⁻² déterminées sur différentes électrodes d'ITO modifiées par du FMN dans l'H₂O et obtenues à partir de la modélisation des fractions par des mono- ou bi-exponentielles décroissantes en fonction du temps dans le tampon Hepes (45 mM, pH 7,0 + 0,32 M KCl, TA).

Electrode d'ITO	C_{ads}^a (mM)	Γ_0	$x\Gamma_\varphi$	$k_{d,\varphi}$ (h ⁻¹)	Γ_χ
ITO _{FMN} -N	0,1	220	72a ^b	0.2	82
ITO _{FMN} -NR	0,1	120	44	0.2	76

^a Concentration de FMN pendant l'étape d'adsorption. ^b $x = 1$ pour les électrodes ITO_{FMN}-N.

Pour extraire différents paramètres (fractions, constantes de désorption), un ajustement non linéaire des courbes noire et rouge par une équation mono- ou bi-exponentielle décroissante selon les équations 10 et 11 (figure 6) respectivement sont effectués:

$$(10) \quad \Gamma = \Gamma_\chi + x\Gamma_\varphi e^{-k_{d\varphi}t}$$

$$(11) \quad \Gamma = \Gamma_\chi + x\Gamma_\varphi e^{-k_{d\varphi}t} + \Gamma_\psi e^{-k_{d\psi}t}$$

où Γ_χ , $x\Gamma_\varphi$, Γ_ψ sont les concentrations surfaciques des trois fractions différentes avec $k_{d\varphi}$ et $k_{d\psi}$ les constantes de cinétiques de désorption de deux fractions différentes et le t le temps d'immersion dans la cellule électrochimique. Ces fractions sont interprétées dans le paragraphe suivant.

d. Interprétation des résultats

Trois fractions différentes de molécules adsorbées plus ou moins fortement à la surface sont identifiées et sont représentées sur le schéma 15.

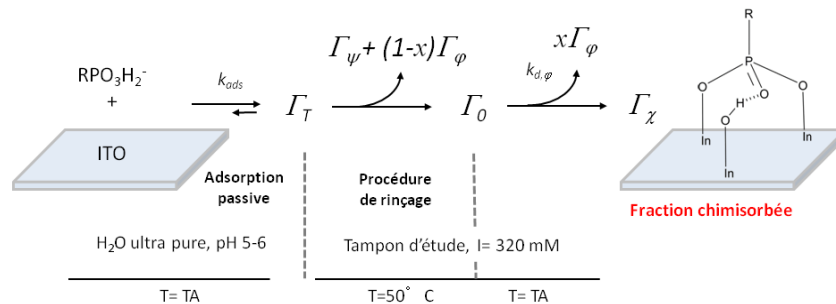


Schéma 15 : Représentation des trois différentes fractions adsorbées de FMN qui se désorbent de la surface d'ITO pendant les différentes étapes du protocole de fonctionnalisation. L'espèce chimisorbée représentée correspond à la forme la plus stable déterminée théoriquement.³²

A partir de la simulation de la courbe noire par une fonction mono-exponentielle (figure 6 et tableau 7) l'existence de deux fractions de FMN adsorbées sur les surfaces d'ITO sont déduites :

- Une fraction chimisorbée Γ_χ fortement liée à la surface et qui est toujours détectable après 6 jours dans la solution d'Hepes pH= 7,0 ce qui signifie qu'elle est résistante à l'hydrolyse. Cette fraction est attribuée aux molécules de FMN chimisorbées sur la surface d'ITO résultant probablement de la formation de liaisons chimiques entre la surface et le phosphate du FMN (cf. schéma 15). Le fait que les cinétiques de désorption des électrodes ITO_{FMN}-N et ITO_{FMN}-NR convergent vers une valeur identique de $\Gamma_\chi \approx 80 \text{ pmol.cm}^{-2}$ signifie que cette fraction n'est aucunement affectée par le rinçage de l'électrode.
- Une fraction physisorbée $x\Gamma_\phi$ faiblement adsorbée qui désorbe lentement de la surface d'ITO avec une constante cinétique de premier ordre $k_{d,\phi} \sim 0,2 \text{ h}^{-1}$. Environ 40 % de molécules adsorbées sont perdues après le rinçage : en effet, pour une électrode non rincée (ITO_{FMN}-N) $x= 1$ et pour une électrode rincée (ITO_{FMN}-NR), $x= 0,6$. Cette fraction $x\Gamma_\phi$ est perdue lors de l'étape de rinçage justifiant son caractère faiblement physisorbé (cf. schéma 15).

La simulation par une fonction bi-exponentielle décroissante de l'électrode modifiée non rincée, ITO_{FMN}-N (courbe rouge figure 6) permet de déduire l'existence d'une troisième fraction de FMN très faiblement adsorbée Γ_ψ qui se désorbe très rapidement ($k_{d,\psi} = 1,5 \text{ h}^{-1}$). Cette fraction très faiblement attachée à la surface peut probablement interagir avec la surface par des interactions non covalentes (liaisons hydrogènes ou électrostatiques). Sa disparition complète suite à l'étape de rinçage peut s'expliquer par le fait que lors de l'adsorption le pH est égale à 5-6 et lorsque l'électrode est rincée dans le tampon Hepes à pH= 7,0 la surface d'ITO globalement chargée positivement devient chargée négativement (pI ITO ~ 6).¹²

Après le rinçage des surfaces les espèces très faiblement adsorbées sont retirées pour tendre vers une fraction chimisorbée stable après environ 5 heures de désorption. De plus, le FMN demeure détectable 6 jours après immersion dans la solution tampon.

4- Influence de l'état de surface de l'ITO sur le processus de chimisorption

Une fois la surface d'oxyde métallique affranchie d'éventuels contaminants, il a été mis en évidence dans la littérature que la présence d'hydroxyles en surface peut agir sur la réactivité de la surface vis-à-vis de la fonctionnalisation. La présence de -OH a été analysée via la méthode XPS par de nombreux groupes de recherche,^{2,19,32,33} il a été observé que la vitesse de chimisorption des acides phosphoniques en milieu organique sur de l'oxyde d'aluminium est accélérée par une quantité importante de -OH présent en surface.³⁴ Pour agir sur le paramètre

d'hydroxylation c'est-à-dire la présence de groupements $-OH$, la surface est plongée dans l'eau ultra pure avant l'étape d'adsorption passive.

a. Effet de l'hydratation sur les électrodes d'ITO planes nues

Les électrodes d'ITO nettoyées puis soumises à différentes étapes d'hydratation ont été étudiées par XPS donnant les spectres globaux sur la figure 7. Deux échantillons sont représentés, l'ITO-NH-1 et ITO-NH-24 correspondent à des échantillons nettoyés puis hydratés respectivement 1h et 24h dans l'eau ultra pure ($pH \approx 5$), et comparé à l'échantillon ITO-N qui n'a pas subi d'étape d'hydratation.

Basé sur les analyses de la littérature,^{13,19} les pics de chaque composition atomique sont simulés avec le mêmes nombres de composants que les études précédentes.

Comme précédemment sont retrouvés pour les pics d'In $3d_{5/2}$ et Sn $3d_{5/2}$ les trois composantes, un pic principal à 444,5 eV et 486,6 eV respectivement pour l'In et pour Sn correspondant à la matrice d'oxyde (In_2O_3 et SnO_2). Un deuxième pic à 445,2 et 487,2 eV attribués aux atomes d'In ou Sn liés à des hydroxydes (In-OH ou Sn-OH).²² De la même manière que précédemment la modélisation d'un troisième pic est nécessaire pour simuler au mieux le pic obtenu expérimentalement.

Le pic de carbone vers 285,5 eV est ajusté avec trois composants carbonés (cf. figure 3). Le pic principal à 285,5 eV correspond aux carbones aliphatiques, le pic à 286,7 eV correspond aux les carbones liés à des fonctions esters et alcools (C-OH et C-O-C) et le pic à 289 eV caractérise les carbones liés à un carbonyle (C=O).

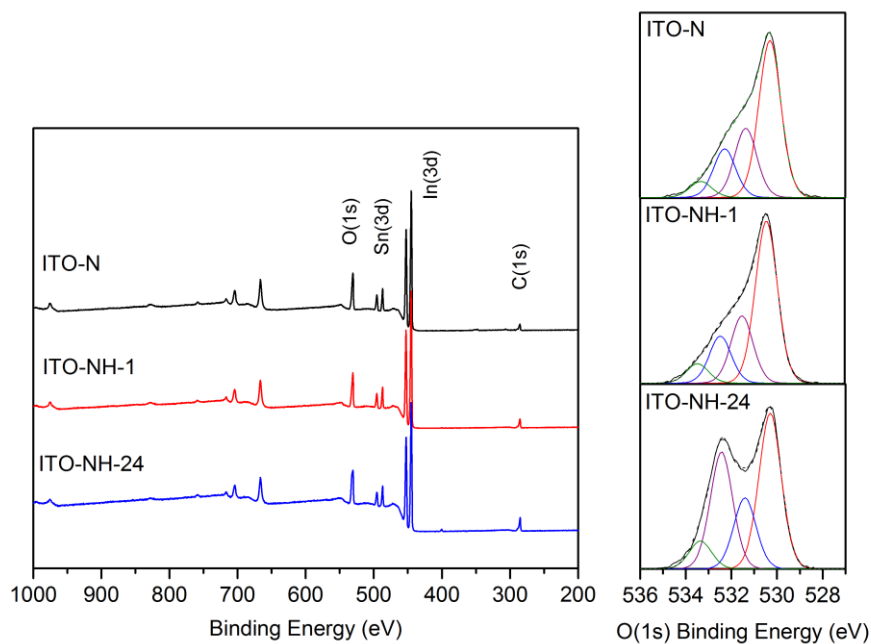


Figure 7: Gauche : Spectres XPS d'électrodes d'ITO nettoyées puis hydratées 1h ITO-NH-1 (noir) et 24h ITO-NH-24 (bleu) dans l'eau ultra pure. Les intensités sont normalisées sur le pic de l'In(3d). Droite : Spectres XPS et ajustement des pics de l'O(1s) (droite) sur des électrodes d'ITO commerciales planes après 1 et 24 h d'immersion dans l'eau ultra pure. Les pics d'O(1s) sont ajustés par quatre composantes, les oxygènes

directement liés à la matrice d'In et de Sn (**rouge**), ceux proches de sites vacants en oxygènes (**bleu**), les oxygènes liés à des hydroxyles (**vert**) et les oxygènes liés à des carbones (**violet**).

Le tableau 8 montre la composition atomique des échantillons ITO-NH-1 et ITO-NH-24. De la même manière que précédemment, le ratio Sn/In (de 0,14) est constant pour chaque échantillon, l'hydroxylation de la surface n'affecte pas la stœchiométrie de l'ITO.¹³ La composition du volume d'ITO calculée à partir des facteurs de sensibilité relative (RSF) de l'In et Sn est identique à celui présenté dans la section 2-d.

Tableau 8 : Compositions atomique surfacique mesurées par XPS sur des surfaces d'ITO planes commerciales après 1 et 24 h d'immersion dans l'eau ultra pure.

Echantillon	Nettoyage	Temps d'hydratation (heures)	% C	% In	%Sn	%O	O/ (Sn+In)	Sn/In
ITO-N	oui	0	21,1	26,4	3,75	48,8	1,62	0,14
ITO-NH-1	oui	1	28,1	24,7	3,44	43,8	1,56	0,14
ITO-NH-24	oui	24	36	19,5	2,69	41,8	1,89	0,14

L'effet de l'hydratation/ hydroxylation sera d'autant plus visible sur le pic d'O(1s) qui est simulé avec quatre composants basé sur la littérature (figure 7).¹⁹ Les pics O_A et O_B à 530,5 et 531,5 eV qui correspondent respectivement aux oxygènes de la matrice In₂O₃ et aux oxygènes de la matrice In₂O₃ proche de sites vacants en oxygène sont observés.^{19,22} Le rapport O_B/(Sn+In) présenté dans le tableau 9 renseigne sur la densité de sites vacants présents en surface. Ce rapport reste invariable même après hydratation de la surface ce qui signifie que ce sont des sites vacants présents dans l'épaisseur de la structure. Les hydroxyles (–OH) en surface sont attribués au pic O_C à 532,5 eV. Selon la littérature, un pic O_D à 533,5 eV est ajouté pour simuler au mieux le pic global O(1s).²²

D'après la figure 7 le spectre global des échantillons ITO-NH-1 et ITO-NH-24 diffèrent peu alors que le rapport O/(Sn+In) augmente lorsque la surface est hydratée 24 h (cf. tableau 9). Les oxygènes de la matrice d'ITO (O_A et O_B) demeurent inchangés tandis que le rapport O_C/(Sn+In) augmente ce qui indique une plus grande concentration de –OH présents en surface.²² Ceci est d'autant plus visible lorsque le pourcentage de groupement –OH est calculé à partir du rapport de O_C/O(1s)_{total} de la surface, ce rapport augmentant significativement lorsque la surface est plongée 24 h dans l'eau ultra pure. Cet effet n'est pas visible lorsque la surface est hydratée pendant 1 h ce qui indique un processus d'hydroxylation lent. Le rapport O_A/(Sn+In) diminue pour l'échantillon ITO-NH-24 et pourrait être la conséquence d'une attaque nucléophile d'une molécule d'H₂O sur un site métallique acide de Lewis de la surface.²²

Tableau 9: Rapports des composantes obtenues à partir des simulations du pic de l'O(1s) sur des électrodes d'ITO commerciales après différents prétraitements.

Echantillon	Nettoyage chimique	temps d'hydratation (heures)	O/ (Sn+In)	O _A / (Sn+In)	O _B / (Sn+In)	O _C / (Sn+In)	O _D / (Sn+In)	% OH en surface O _C /O(1s)
ITO-N	oui	0	1,62	0,88	0,39	0,27	0,2	17
ITO-NH-1	oui	1	1,56	0,86	0,35	0,25	0,23	16
ITO-NH-24	oui	24	1,89	0,79	0,36	0,6	0,34	32

L'hydratation est donc un processus lent qui entraîne une augmentation des groupements hydroxyles présents sur la surface d'ITO nue.

b. Effet de l'hydratation sur l'adsorption du FMN sur des électrodes d'ITO planes

Pour mieux comprendre l'influence des groupements hydroxyles en surface sur l'adsorption et/ou la chimisorption du FMN, les concentrations surfaciques ont été déterminées sur des électrodes fonctionnalisées et pré-conditionnées dans l'eau ultra pure pendant 1 ou 24 h avant l'adsorption passive dans une solution de FMN (100 μM dans l'eau ultra pure) pendant 15-20 h, notées ITO_{FMN}-NHR-1 et ITO_{FMN}-NHR-24 (cf. schéma 16).

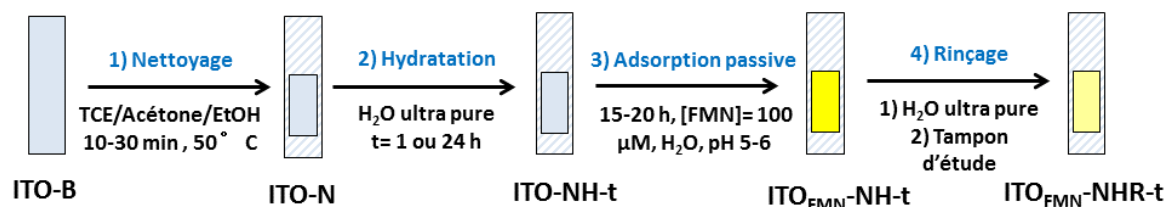


Schéma 16 : Protocole de fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par du FMN dans lequel l'étape d'hydroxylation/hydratation (t= 1h et 24h) est ajoutée après l'étape de nettoyage.

La stabilité des électrodes modifiées a été examinée en suivant la cinétique de désorption du FMN grâce à un ajustement non linéaire par une équation mono-exponentielle décroissante comme précédemment. Le même profil de désorption est obtenu pour chaque électrode, c'est-à-dire une désorption du FMN importante les deux premières heures pour ensuite tendre vers une valeur constante de concentration surfacique. Les constantes cinétiques de désorption des différentes électrodes présentées dans le tableau 10 sont du même ordre de grandeur. Comme précédemment deux fractions (physisorbée et chimisorbée) sont observées. La cinétique de désorption de la fraction physisorbée n'est pas affectée par l'hydroxylation.

Les concentrations surfaciques initiales Γ_0 (obtenues juste après immersion de l'électrode modifiée dans la cellule d'électrochimie) vont de 45 à 120 pmol.cm^{-2} . L'électrode nettoyée, fonctionnalisée par le FMN puis rincée (ITO_{FMN}-NR) présente un taux de recouvrement de

FMN plus élevé que celle plongée 24 heures dans l'eau ultra pure préalablement à la fonctionnalisation (ITO_{FMN}-NHR).

Tableau 10: Concentrations surfaciques en pmol.cm⁻² déterminées sur différentes électrodes d'ITO modifiées par du FMN dans l'H₂O obtenues à partir de la modélisation des fractions par des mono- ou bi-exponentielle décroissante en fonction du temps dans le tampon Hepes (45 mM, pH 7,0 + 0,32 M KCl, TA).

Electrode d'ITO	C_{ads}^a (mM)	Γ_0	$x\Gamma_\varphi$	$k_{d,\varphi}$ (h ⁻¹)	Γ_χ (mol.cm ⁻²)
ITO _{FMN} -NR	0,1	120	44	0.2	76
ITO _{FMN} -NR	1	120	55	0.2	65
ITO _{FMN} - NHR-1	0,1	110	39	0,1	71
ITO _{FMN} - NHR-24	0,1	45	20	0,3	25
ITO _{FMN} - NHR-24	1	52	29	0,2	23

^a Concentration de FMN pendant l'étape d'adsorption. ^b $x = 1$ pour les électrodes ITO-N.

Les valeurs de Γ_0 et Γ_χ pour les électrodes ITO_{FMN}-NHR-1 et ITO_{FMN}-NR sont similaires lorsque les électrodes sont fonctionnalisées dans une solution 0,1 mM de FMN dans l'eau (tableau 10). En revanche les valeurs Γ_0 et Γ_χ pour les électrodes ITO_{FMN}-NHR-24 sont plus faibles par rapport aux électrodes ITO_{FMN}-NR (tableau 10). Afin d'être certain d'être sous conditions saturantes lors de l'adsorption lorsque la surface est hydratée, l'adsorption passive a été menée dans une solution de concentration de 1 mM en FMN dans l'eau. D'après le tableau 10 les valeurs obtenues demeurent plus faibles entre l'électrode ITO_{FMN}-NR et ITO_{FMN}-NHR-24.

Ces résultats indiquent que l'hydrolyse/hydratation pendant 1h de la surface d'ITO avant l'étape de fonctionnalisation par la sonde redox n'a pas d'influence sur l'adsorption du FMN. La concentration relative de groupements hydroxyles en surface est donc un paramètre clé pour la chimisorption du FMN sur l'ITO. Lorsque cette concentration augmente d'un facteur 2 la quantité de FMN chimisorbée en surface diminue d'un facteur 3.

Nous avons montré que la fonctionnalisation des électrodes d'ITO sous conditions douces dépend de l'état d'hydroxylation de la surface d'ITO et que l'hydratation dans nos conditions ne favorise pas l'adsorption du FMN. Cette étape d'hydratation n'est donc pas insérée dans notre protocole de fonctionnalisation mais ces résultats nous permettent de proposer un mécanisme de chimisorption (voir section 6b p 69).

5- Immobilisation de différentes sondes redox organophosphorées sur des électrodes d'ITO planes de la molécule organique à la biomolécule

a. Etude de dérivés ferrocényles : résultats et analyses

Pour parvenir à démontrer l'importance du groupement d'ancrage dans le processus de modification de surface d'ITO en milieu aqueux, des dérivés ferrocényles avec un

phosphonate, un phosphate, un acide carboxylique et un acide boronique (molécules **1** à **4** schéma 17) ont été étudiés. Les molécules **1** et **2** ont été synthétisées au laboratoire (cf. partie expérimentale). Différentes concentrations d'immersion ont été expérimentées et seront comparées. Enfin les résultats seront comparés avec ceux du FMN.

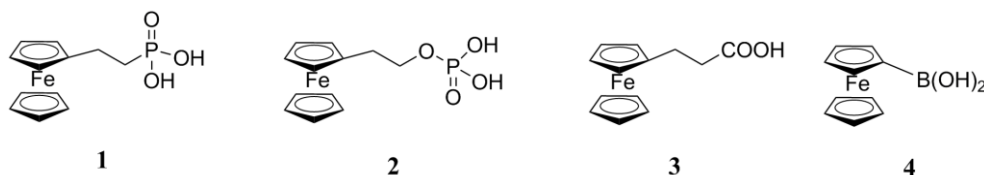


Schéma 17 : Sondes redox ferrocényles avec différents groupes d'ancrage 1 : ferrocényle éthyle acide phosphonique 2 : ferrocényle éthyle phosphate, 3 : ferrocényle éthyle acide carboxylique et 4 : ferrocényle acide boronique.

Dans un premier temps les CV des molécules **1**, **2**, **3** et **4** immobilisées sur des électrodes d'ITO juste après immersion dans la cellule d'électrochimie ont été réalisés (figure 8 A). Un courant faradique d'électrode modifiée pour les molécules **1** et **2** est détecté contrairement aux molécules **3** et **4** qui portent respectivement un acide carboxylique et un acide boronique. Ces composés ne s'adsorbent ou ne se chimisorbent pas sur la surface d'ITO ou bien ne résistent pas à l'étape de rinçage de l'électrode, en accord avec des études de stabilité d'hydrolyse de monocouches de composés carboxylés sur du TiO₂.³⁵

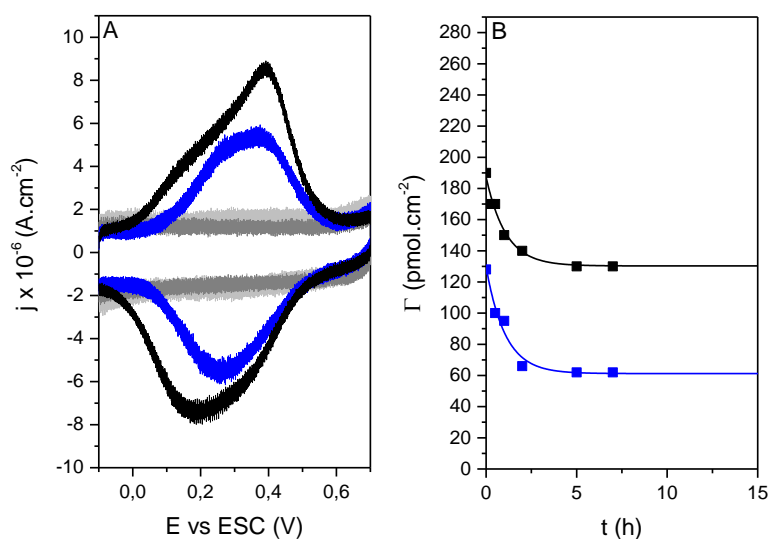


Figure 8 : A : CV des électrodes d'ITO-NR fonctionnalisées par les sondes ferrocéniques juste après immersion dans la cellule électrochimique (Hepes 45 mM pH 7,0 (+ KCl 0,32 M) à TA= 20 °C). Les électrodes sont incubées 20 h dans des solutions 100 μM de 1 (noir), 2 (bleu), 3 (gris clair) et 4 (gris foncé). La vitesse de balayage est 0,1 V.s⁻¹. B : Cinétique de désorption de 1 (carrés noirs) et 2 (carrés bleus) correspondant aux CV du graphique A (Hepes 45 mM pH 7,0 (+ KCl 0,32 M) à TA= 20 °C). Les simulations de ces cinétiques de désorption ont été faites par une exponentielle décroissant. (—) $\Gamma_0 = 190 \text{ pmol cm}^{-2}$, $\Gamma_\infty = 130 \text{ pmol cm}^{-2}$, $k_d = 1 \text{ h}^{-1}$; (—) $\Gamma_0 = 128 \text{ pmol cm}^{-2}$, $\Gamma_\infty = 60 \text{ pmol cm}^{-2}$, $k_d = 1 \text{ h}^{-1}$.

Comme le montre cette figure, les électrodes ITO₁-NR et ITO₂-NR pour les molécules **1** et **2** présentent des pics réversibles caractéristiques d'un dérivé ferrocényle adsorbé. Les valeurs

de potentiel obtenues ($E = 0,25$ et $0,29$ V vs ESC pour **1** et **2** respectivement) sont similaires de celles dans la littérature pour des valeurs de pH proches (pH = 7,5).³⁶ La faible symétrie entre les pics cathodiques et anodiques, les larges valeurs de fwhm et l'allure des pics qui semblent se diviser en deux ne correspondent pas à un système idéal Nernstien pour un transfert à $1 e^-$. Ce comportement est souvent observé sur des monocouches de dérivés ferrocényles immobilisés sur des surfaces avec de grands recouvrements surfaciques. Ceci est expliqué par la formation d'un microenvironnement dû à un agencement désordonné ou bien une distribution de populations différentes de ferrocènes.^{33,36,37} Concernant l'intégration du pic cathodique et anodique le signal obtenu n'est pas déconvolué en deux pics. Ainsi, l'intégration du pic total cathodique ou anodique donne un $\Gamma_0 = 190 \text{ pmol.cm}^{-2}$ pour le ferrocényle éthylphosphonate **1**. La valeur obtenue est plus faible que celle d'un ferrocényle acide hexylphosphonique adsorbé sur ITO (310 pmol.cm^{-2}).³³ Elle est également plus faible que la valeur d'une monocouche compacte de ferrocène sur une surface parfaitement plate (450 pmol.cm^{-2}).³⁶

La cinétique de désorption des électrodes ITO₁-NR et ITO₂-NR correspondant aux CV analysés par le calcul de Γ est représentée sur la figure 8 B. Les données expérimentales sont modélisées par une fonction mono-exponentielle selon le même processus utilisé pour le FMN dans la section 3c page 55. La présence de deux fractions (chimisorbée et physisorbée) est de nouveau observée. La constante de vitesse de désorption calculée est lente $k_{d,\varphi} = 1 \text{ h}^{-1}$ et correspond à la fraction physisorbée $x\Gamma_\varphi$ (schéma 15). La fraction plus stable, Γ_χ reste encore adsorbée après 5h de désorption et même pendant plusieurs jours. De plus grandes valeurs de concentrations surfaciques sont obtenues pour la molécule **1** comparé à la molécule **2** qui possède une constante de désorption similaire pour sa fraction physisorbée.

Afin de savoir également si les conditions d'adsorption choisies sont des conditions saturantes pour les ferrocènes, l'adsorption a été menée dans une solution de $C_{\text{ads}} = 1 \text{ mM}$ sur des électrodes ITO₁-R et ITO₂-R (tableau 11). Les données montrent une fraction Γ_0 est légèrement plus élevée comparé à celles adsorbées dans une solution de concentration $C_{\text{ads}} = 0,1 \text{ mM}$, ce qui signifie que nous étions proches des conditions saturantes. La fraction chimisorbée Γ_χ reste la même pour la molécule **1** (130 pmol.cm^{-2}) et augmente faiblement pour la molécule **2** (84 pmol.cm^{-2}) lorsque $C_{\text{ads}} = 1 \text{ mM}$. Cependant les valeurs obtenues pour **1** et **2** ne représentent que 42 et 28 % des monocouches compactes pour un ferrocène (450 pmol.cm^{-2}).³⁷

Tableau 11 : Concentrations surfaciques des sondes ferrocényles sur différentes électrodes d'ITO modifiées dans l'eau ultra pure. Les recouvrements surfaciques des différentes fractions sont obtenus par simulation par une fonction mono-exponentielle décroissante en fonction du temps de désorption dans le tampon Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M, TA). Les recouvrements surfaciques sont donnés en pmol.cm^{-2} .

Sonde redox	C_{ads} (mM)	Echantillon ITO	Γ_0	$x\Gamma_\varphi$	$k_{d,\varphi} (\text{h}^{-1})$	Γ_χ
1	0,1	ITO ₁ -NR	190	60	1	130
	1	ITO ₁ -NR	270	140	0,75	130
	1	ITO ₁ -NHR-24	220	135	0,25	85
2	0,1	ITO ₂ -NR	128	68	1	60
	1	ITO ₂ -NR	150	66	0,8	84
	1	ITO ₂ -NHR-24	45	20	0,25	25

L'influence des groupements hydroxyles en surface de l'ITO sur l'efficacité de l'adsorption et sur la chimisorption de ces molécules a également été évaluée sur des électrodes plongées dans une solution aqueuse de concentration 1 mM pendant 20h (conditions saturantes). D'après le tableau 11, une diminution des valeurs de Γ_0 et Γ_χ pour les électrodes ITO₁-NHR-24 et ITO₂-NHR-24 est comparée aux électrodes de surface moins hydroxylée (ITO₁-NR et ITO₂-NR). Ce comportement est moins marqué pour la molécule **1** concernant les deux fractions Γ_0 et Γ_χ . Cela suggère une différence de réactivité entre les deux groupements phosphate et acide phosphonique.

Nous avons montré que nos conditions de chimisorption sont spécifiques aux sondes redox organophosphorées. Le même comportement que le FMN immobilisé est observé pour les dérivés ferrocényles c'est-à-dire que l'on distingue deux fractions, une physisorbée et une chimisorbée. Ainsi, la présence de groupements hydroxyles sur la surface défavorise la chimisorption des composés organophosphorés.

b. Comparaison avec le FMN

Les valeurs de Γ_0 et Γ_χ égales respectivement à 128 et 60 pmol.cm^{-2} de la molécule **2** (tableau 11) pour une électrode d'ITO₂-NR (fonctionnalisée dans une solution 0,1 mM) sont similaires à celles du FMN immobilisé sur ITO par adsorption passive dans une solution 0,1 mM dans l'eau ($\Gamma_0 = 120$ et $\Gamma_\chi = 65\text{-}76 \text{ pmol.cm}^{-2}$). Nous en concluons que les sondes redox qui portent une entité phosphate sont plus sensibles à l'état d'hydroxylation de la surface que les sondes qui ont un phosphonate (molécule **1**). La fraction chimisorbée est indépendante de la molécule étudiée mais des différences entre le groupement d'ancrage phosphate et phosphonate sont observés. Cela confirme donc que le groupement organophosphoré est impliqué dans l'interaction forte qui s'établit avec la surface.

De plus ces observations suggèrent l'existence d'une densité de sites de liaisons limitée sur l'ITO, capable de réagir avec le phosphate et qui dépend du degré d'hydroxylation de la

surface. Le recouvrement surfacique plus élevé obtenu pour le composé **1** pour toutes les conditions comparé au composé **2** suggère qu'il soit moins sensible à l'hydroxylation de la surface. Aussi, la réactivité inégale entre le groupement d'ancrage phosphonate comparé au phosphate peut s'expliquer par des propriétés acide-base différentes (le phosphate possédant un atome d'oxygène en plus).

c. Adsorption compétitive entre les dérivés ferrocényles et le FMN

Indépendamment de cette hypothèse, des études de compétitivité d'adsorption en mélangeant le FMN avec soit la molécule **1**, soit la molécule **2** lors de l'étape d'adsorption passive vont permettre de comparer leur réactivité. Pour cela les valeurs des concentrations surfaciques obtenues après adsorption passive des sondes seules en solution et d'un mélange FMN+**1** et FMN+**2** vont être comparées. Comme les molécules **1** et **2** ont des potentiels standards proches, leur compétitivité l'une avec l'autre n'a pas été testée.

Comme précédemment, lorsque les électrodes sont fonctionnalisées dans une solution de sonde seule en solution, on observe des valeurs de concentrations surfaciques initiales plus élevées pour la molécule **1** que pour la molécule **2** et le FMN (Figure 9). On remarque que les valeurs de concentrations surfaciques pour le FMN et la molécule **2** sont similaires pour les électrodes d'ITO-NR et ITO-NHR-24 (c'est-à-dire des électrodes pré-conditionnées 24h dans l'eau ultra pure ou non).

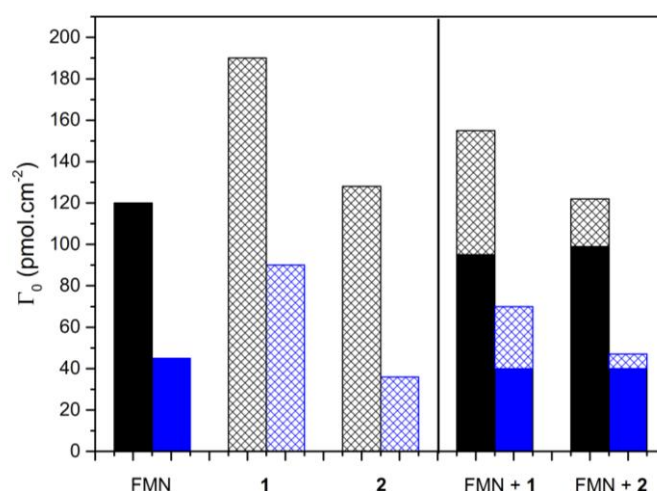


Figure 9 : A gauche : Concentration surfacique initiale de molécules adsorbées sur des électrodes ITO_f-NR (noir) et ITO_f-NHR-24 (bleu) fonctionnalisées dans 100 μM des sondes redox correspondantes (1,2 et FMN) à droite : Concentration surfacique initiale obtenue avec une solution contenant une quantité stœchiométrique de FMN + 1 ou FMN + 2 (50 μM pour chaque sonde redox). Les colonnes pleines réfèrent au FMN et les quadrillées aux dérivés ferrocényles 1 et 2.

Ensuite, d'autres électrodes d'ITO-NR et ITO-NHR-24 ont été fonctionnalisées dans des solutions aqueuses mixtes FMN+**1** et FMN+**2** dans lesquelles chacune des sondes est à la concentration de 50 μM. Leurs concentrations surfaciques Γ_0 sont comparées figure 9, on

remarque que globalement plus de molécules s'adsorbent à la surface avec le mélange FMN+1 qu'avec celui FMN + 2.

Malgré la différence de taille entre le FMN et la molécule **2**, on constate que la molécule majoritairement présente en surface est le FMN. Le FMN présente donc une meilleure affinité pour la surface d'ITO que les dérivés ferrocényles. En effet, des interactions hydrophobes entre le cycle isoalloxazine et la surface d'ITO doivent probablement favoriser l'approche du FMN sur la surface d'ITO.

Pour les électrodes d'ITO_{FMN+1}-NR et ITO_{FMN+1}-NHR-24, on retrouve cette meilleure affinité du FMN pour la surface d'ITO. On remarque tout de même que le ferrocène éthylphosphonate **1** présente des valeurs de concentrations surfaciques plus élevées que le ferrocène éthylphosphate **2**. Ceci confirme que la réactivité de la molécule **1** vis-à-vis de la surface est plus grande que celle de la molécule **2**.

d. Immobilisation de biomolécules sur des surfaces planes d'ITO

Jusqu'à présent nous avons démontré que la méthode de fonctionnalisation par des composés organophosphorés solubilisés dans l'eau peut avoir lieu spontanément sur la surface d'ITO et former trois fractions principales distinctes, et ce avec deux groupements d'ancrage différents. Par la suite nous allons nous focaliser sur les groupements phosphate et phosphonate. Ces groupements sont présents sur des biomolécules (cofacteur, ADN). Ces biomolécules, plus complexes que le FMN, peuvent porter un centre redox naturel ou synthétique pour ensuite être immobilisées sur des surfaces d'ITO et faire l'objet d'études catalytiques pour des biocapteurs. Il faut tout d'abord savoir si ce genre de composés de plus grande taille peut être immobilisé sur les surfaces d'oxydes métalliques. La présence d'un centre redox actif est un moyen simple de le vérifier par électrochimie.

i. Etude du FAD sur des électrodes d'ITO planes

Il existe une autre sonde de type flavine, la flavine adénine dinucléotide (FAD) formé à partir de la riboflavine (Rb) et qui est susceptible de s'adsorber sur des surfaces d'ITO (schéma 18). La flavine adénine dinucléotide est un cofacteur qui présente deux phosphates adjacents au sein de sa structure. Ces phosphates ne sont pas terminaux, mais pourraient être réactifs sur l'ITO.

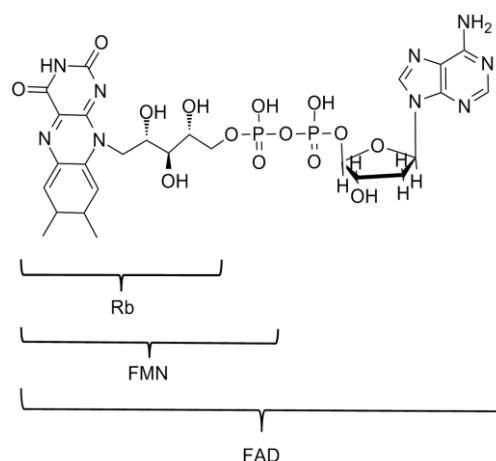


Schéma 18 : Sondes types flavines qui comportent le cycle isoalloxazine comme centre redox (Rb), avec le phosphate terminal (FMN) et avec un second phosphate lié au sucre adénosine désoxyribose (FAD).

La figure 10 A, représente les CV du FAD immobilisé sur une électrode d'ITO_{FAD}-NR après incubation dans une solution de FAD 100 μM . La valeur de potentiel standard obtenue est $E^{\circ'} = -0,44 \text{ V}$ (vs ESC), cette valeur est proche de celles obtenues pour du FAD immobilisé sur de la poudre de TiO_2 ³⁸ ou des surfaces d'or et de carbone vitreux présentées dans la littérature.^{22,27,39} Les valeurs de ΔE_p et la largeur de pic à mi-hauteur (fwhm) varient respectivement de 20 et 114-117 mV et sont différentes de celles théoriques pour un système Nernstien idéal pour un transfert à $2 e^-$. Cependant les valeurs obtenues de fwhm sont proches de celles de la littérature qui varient de 75-150 mV pour du FAD immobilisé sur des surfaces d'Au.^{27,28}

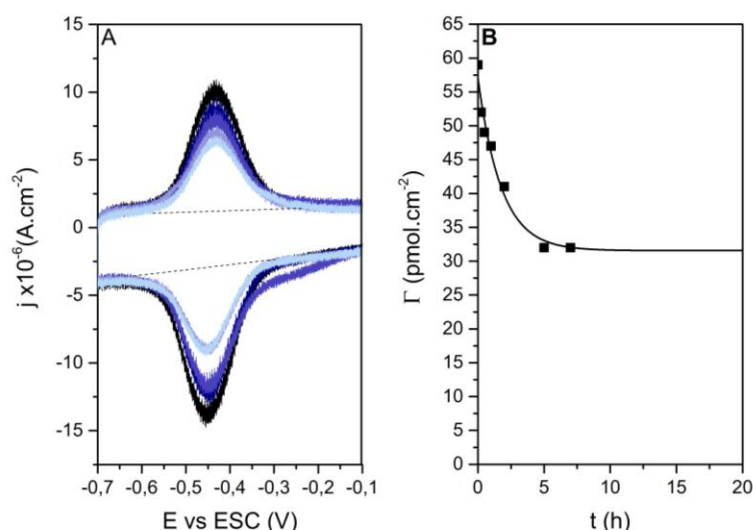


Figure 10: A : CV du FAD immobilisé sur des électrodes ITO_{FAD}-NR en fonction du temps d'immersion dans la cellule d'électrochimie dans l'Hepes (45 mM, pH = 7, + KCl 0,32 M à TA) de t_0 , t_{1h} , t_{2h} , t_{5h} et t_{7h} (du noir au bleu clair). L'électrode est incubée 20h dans une solution de FAD 100 μM à TA. $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$. B : Cinétique de désorption du FAD dans l'Hepes (45 mM pH 7,0 (+ KCl 0,32 M) à TA = 20 °C). La simulation de cette cinétique est faite par une fonction mono-exponentielle décroissante. (—) $\Gamma_0 = 59 \text{ pmol cm}^{-2}$, $\Gamma_\infty = 32 \text{ pmol cm}^{-2}$, $k_{d,\varphi} = 0,6 \text{ h}^{-1}$.

La stabilité des électrodes ITO_{FAD}-NR fonctionnalisées par le FAD est représentée sur la figure 10 B. De la même manière que pour les sondes ferrocényles et le FMN on constate de nouveau la présence de deux fractions différentes grâce à la modélisation des données expérimentales par une fonction mono-exponentielle décroissante. D'après le tableau 12, la cinétique de désorption de la fraction physisorbée est plus rapide dans le cas du FAD où $k_{d,\varphi} = 0,6 \text{ h}^{-1}$ comparé au FMN ($k_{d,\varphi} = 0,2 \text{ h}^{-1}$). Aussi, on remarque que $\Gamma_0^{\text{FMN}}/\Gamma_0^{\text{FAD}} \approx \Gamma_{\chi}^{\text{FMN}}/\Gamma_{\chi}^{\text{FAD}} \approx 0,5$. Bien que le phosphate ne soit pas terminal, la chimisorption avec la surface d'ITO est également possible. Les valeurs de concentrations surfaciques du FAD sont plus faibles que celles obtenues pour le FMN et que celles de la littérature pour des monocouches auto-assemblées de flavines sur des surfaces d'Au (200-500 pmol.cm⁻²).^{24,28}

Tableau 12 : Concentrations surfaciques des sondes type flavine sur différentes électrodes d'ITO_r-NR. Les recouvrements surfaciques des différentes fractions sont obtenus par simulation par une fonction mono-exponentielle décroissante en fonction du temps de désorption dans le tampon Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M, TA). Les recouvrements surfaciques sont donnés en pmol.cm⁻².

Sonde redox	Electrode ITO	C _{ads} (mM)	Γ_0	Γ_{φ}	$k_{d,\varphi} (\text{h}^{-1})$	Γ_{χ}
FAD	ITO _r -NR	0,1	59	36	0,6	32
FMN	ITO _r -NR	0,1	120	44	0,2	76

La faible valeur de Γ_{χ} obtenue pour le FAD, pourrait s'expliquer par un clivage entre les deux phosphates du FAD lors de la chimisorption impliquant donc la chimisorption de la partie FMN et sucre séparées. Ce clivage serait rendu possible par le fait que les phosphates soient adjacents et non terminaux. Une autre hypothèse serait qu'il n'y ait pas de clivage avant la chimisorption mais plutôt la présence d'une liaison monodente par phosphate (plutôt que bidente) avec la surface, ce qui pourrait favoriser la rupture de la liaison entre les deux. Une fois cette rupture de la liaison entre les deux phosphates terminée, on obtiendrait l'équivalent d'un FMN immobilisé en surface et d'une partie sucre (non détectable par électrochimie) libre en solution ou greffée sur la surface d'ITO.

Ces hypothèses peuvent expliquer le fait que les valeurs de concentrations surfaciques du FAD soient égales à la moitié de celles du FMN qui laisse par ailleurs supposer que la moitié des sites sont libérés ou occupés par le sucre non détectable par électrochimie. Cependant ces hypothèses demandent tout de même de tester si les conditions saturantes sont bien respectées. Pour cela il faut reproduire l'expérience pour électrode d'ITO fonctionnalisée par adsorption passive dans une solution de FAD de concentration 1 mM. Ceci permettrait de voir si c'est une question d'affinité pour la surface qui fait la différence de recouvrement surfacique comparé au FMN ou bien si cela confirme les hypothèses mentionnées ci-dessus.

ii. Etude d'une sonde type oligodéoxynucléotide (ODN) synthétique fonctionnalisée

Les molécules d'ADN sont des biomolécules qui possèdent de nombreux phosphates séparés par un ribose au sein de leur structure. La présence de phosphate sur leur structure laisse penser que ce type de molécules est capable d'interagir avec la surface d'ITO néanmoins, comme le FAD, la grande majorité de ces groupements ne sont pas terminaux.

Les oligonucléotides qui sont des petites molécules d'ADN avec une structure tertiaire, sont de bons candidats pour l'étude d'adsorption sur des surfaces d'oxydes métalliques. Ce genre de sonde fait l'objet d'études pour des biocapteurs.⁴⁰ Une sonde synthétique type oligodéoxynucléotide (ODN) fonctionnalisée par un ferrocène, Fc-ODN (schéma 19) a été testée sur une électrode d'ITO_{Fc-ODN}-NR par dépôt d'une goutte contenant 100 μM de Fc-ODN. En solution, cette molécule présente une structure en tige-boucle ; une fois sur la surface d'ITO il n'est pas certain que la molécule préserve sa structure tige-boucle.

Séquence Fc-ODN :

5'-HO-(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-S-S-GCA-GTA-TCT-TCT-ATT-TCT-CCA-CAC-TGC-Fc-3'

Structure simulée en solution du Fc-ODN:

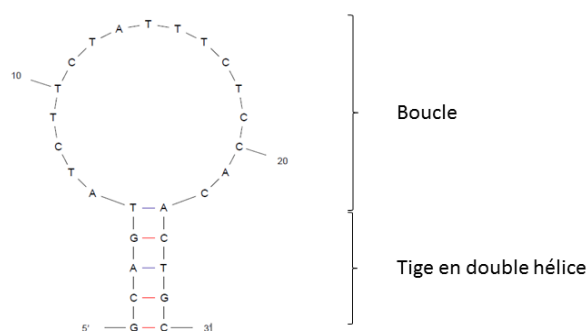


Schéma 19: Séquence et structure en tige boucle de la sonde Fc-ODN en solution (après simulation par le logiciel Mfold) utilisée pour la fonctionnalisation d'une électrode d'ITO-NR.

D'après la figure 11, la présence d'un pic symétrique de $\Delta E_p = 0,01 \text{ V}$ (vs ESC) qui correspond à la partie ferrocène montre que l'on a bien une espèce immobilisée sur la surface. Le faible courant faradique indique que peu de molécules s'adsorbent sur la surface ($\Gamma_0 = 6,2 \text{ pmol.cm}^{-2}$). Après 2h d'immersion de l'électrode ITO_{Fc-ODN}-NR fonctionnalisée dans la solution tampon (Hepes 45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M, TA) la concentration surfacique de sonde est divisée par 2 ($\Gamma_{2h} = 2,6 \text{ pmol.cm}^{-2}$) et elle devient difficile à déterminer à partir du CV. Il n'est donc pas possible de conclure qu'il y a bien chimisorption de la sonde Fc-ODN sur la surface d'ITO.

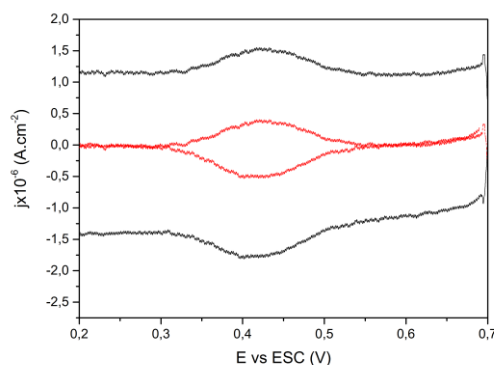


Figure 11 : CV (noir) du Fc-ODN immobilisé sur une électrode ITO_{FC-ODN-NR} juste après immersion dans la cellule d'électrochimie dans du tampon Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M). Le CV rouge est obtenu en retranchant le courant capacitif du CV noir. L'électrode est incubée 20 h dans une goutte de 50 μ L de concentration 100 μ M de Fc ODN, $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

L'obtention d'un seul pic pour cette sonde peut s'expliquer par le fait que les concentrations surfaciques sont faibles et qu'il n'y a pas de formation d'agrégats possible comparé au ferrocényle éthylphosphate et phosphonate (molécule **1** et **2**).

Des structures plus complexes que ce Fc-ODN peuvent être immobilisées sur des surfaces d'oxydes métalliques, probablement au détriment de la structure tertiaire. La taille de la molécule limite cependant la quantité de sonde immobilisée sur la surface d'ITO et ne permet pas de conclure sur la fraction chimisorbée.

iii. Conclusion

Pour conclure sur les différentes sondes redox étudiées, un diagramme présentant les fractions chimisorbées des différentes espèces sur l'ITO est représenté figure 12. Que la surface soit hydroxylée ou non, le protocole de fonctionnalisation établi dans ce chapitre est spécifique des molécules organophosphorées. Sans tenir compte des différences structurales des composés utilisés, on observe que les valeurs de Γ_x pour les sondes redox qui portent un phosphate terminal (FMN et le composé **2**) sont similaires et plus faibles que celles obtenues pour la molécule **1** qui présente un acide phosphonique comme groupement d'ancrage. Cette chimisorption est également dépendante de l'affinité de la sonde immobilisée sur la surface.

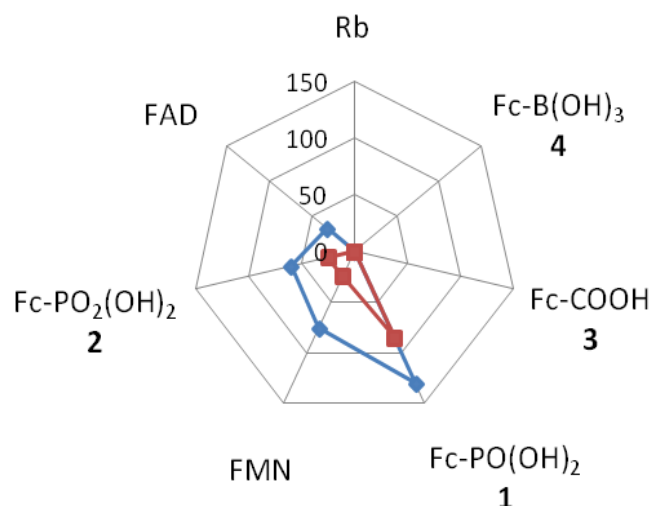


Figure 12 : Fractions chimisorbées Γ_x des différentes sondes en pmol.cm^{-2} des électrodes ITOr-NR (bleu) et ITOr-NHR-24 (rouge). Toutes les électrodes sont fonctionnalisées dans une solution aqueuse 100 μM .

6- Mécanisme d'hétérocondensation des molécules organophosphorées sur des surfaces d'ITO sous conditions douces

a. Mécanismes d'hétérocondensation reportés dans la littérature

Dans la littérature les mécanismes d'hétérocondensation des molécules organophosphorées sur des surfaces d'oxydes métalliques proposés sont souvent en milieu organique. Dans ces conditions, les oxydes métalliques sont plus réactifs vis-à-vis de la condensation des acides phosphoniques lorsqu'ils présentent des groupements hydroxyles sur leur surface.⁴¹ En effet, *Mutin et al.*^{42,43} ont observé que l'adsorption des acides phosphoniques sur des oxydes de titane était facilitée par la présence de groupements $-\text{OH}$ sur l'oxyde métallique. Ces hydroxyles jouent un rôle d'acide ou base selon les conditions d'adsorption pour attaquer sur le phosphore de l'acide phosphonique. D'autres ont également montré que les hydroxyles présents sur des surfaces de ZrO_2 ,⁴⁴ TiO_2 ^{45,46} et d'ITO^{47,48} jouent un rôle d'acide ou de base de Lewis si le groupement hydroxyle est déprotoné ou non, et semble donc favoriser la condensation des acides phosphoniques. Ainsi, les groupements $-\text{OH}$ présents en surface des oxydes métalliques peuvent former des liaisons $\text{M}-\text{O}-\text{P}$ par une réaction de déshydratation avec la liaison $\text{P}-\text{OH}$.^{1,2,49}

Le mécanisme d'hétérocondensation des acides phosphoniques proposé dans la littérature en milieu organique sur des surfaces d'oxydes métalliques est décrit selon deux voies (schéma 20) :

- La première est une approche du composé organophosphoré pour établir une interaction du type Métal-Ligand entre la liaison $\text{P}=\text{O}$ et un site acide de Lewis de la surface. Puis l'oxygène d'un groupement $-\text{OH}$ de la surface réagit sur le phosphore par addition nucléophile pour libérer une molécule d' H_2O . Cette réaction a lieu une seconde fois afin de donner une molécule organophosphorée liée par liaison bidente à la surface, liaison à laquelle s'ajoute l'interaction Métal-Ligand. On obtient donc au final deux liaisons covalentes et une liaison forte Métal-Ligand.

- La seconde voie est très similaire à la première. Lorsque le composé organophosphoré est assez proche de la surface, il subit la double attaque nucléophile auquel peut s'ajouter une liaison hydrogène entre un -OH de la surface et l'oxygène de la liaison P=O de la molécule organophosphorée. Au total on obtient deux liaisons covalentes et une liaison hydrogène.

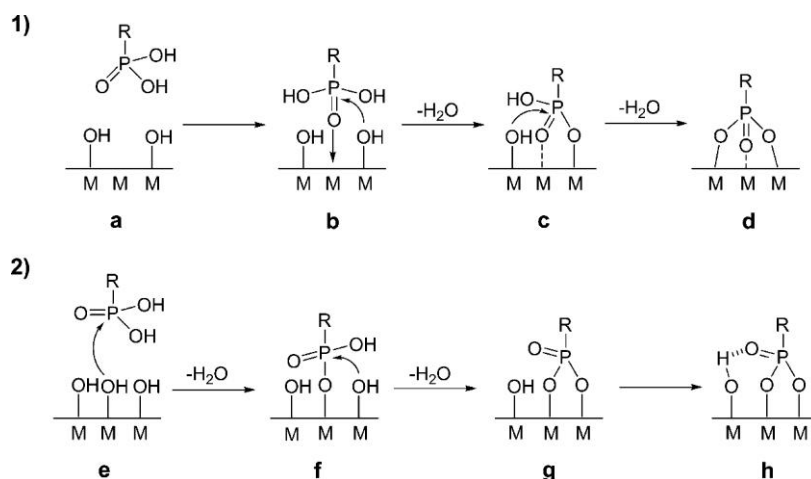


Schéma 20: Mécanisme proposé d'hétérocondensation des acides phosphoniques sur des surfaces d'oxydes métalliques en milieu organique. Copyright © 2011 American Chemical Society ²

Cette réactivité a été confirmée sur notre sonde redox la plus réactive le ferrocényle phosphonate **1** pour la fonctionnalisation d'électrode ITO₁-NR et ITO₁-NHR-24 réalisé en milieu organique (100 μ M de **1** dilué dans le méthanol). En effet, la concentration surfacique Γ_0 pour l'électrode ITO₁-NR ($\Gamma_0 = 45 \text{ pmol.cm}^{-2}$) correspond à 38 % de la valeur obtenue pour l'ITO₁-NHR-24 ($\Gamma_0 = 150 \text{ pmol.cm}^{-2}$) (cf. tableau 13). En milieu organique la chimisorption de composés organophosphorés est possible sans étape additionnelle de chauffage mais préférentiellement sur des électrodes pré-conditionnées dans l'eau, (c'est-à-dire des surfaces hydroxylées) ce qui est en accord avec les études antérieures.^{2,49}

Tableau 13 : Concentrations surfaciques de la sonde ferrocényle phosphonate 1 sur différentes électrodes d'ITO modifiées en milieu aqueux ou organiques. Les recouvrements surfaciques des différentes fractions sont obtenus par simulation par une fonction mono-exponentielle décroissante en fonction du temps de désorption dans le tampon Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32 M, TA). Les recouvrements surfaciques sont donnés en pmol.cm^{-2} .

Sonde redox	Solvant d'adsorption	C_{ads} (mM)	Echantillon ITO	Γ_0	$x\Gamma_\phi$	$k_{d,\phi}$ (h^{-1})	Γ_χ
1	H ₂ O	0,1	ITO _F -NR	190	60	1	130
	MeOH	0,1	ITO _F -NR	45	NR*	NR	NR
	MeOH	0,1	ITO _F -NHR-24	150	10	3	140

b. Mécanisme d'hétérocondensation proposé en milieu aqueux

Cette réactivité semble être significativement différente lorsque l'adsorption est réalisée en milieu aqueux où la présence de -OH sur la surface d'ITO défavorise l'adsorption de nos composés. D'après l'étude d'un acide phényle phosphonique sur de l'alumine, l'approche du dérivé phosphorylé peut être fonction du milieu (aqueux ou organique). En effet en milieu organique l'approche de l'acide phosphonique se fait par interaction Métal-Ligand tandis qu'en milieu aqueux il doit être déprotoné au moins une fois pour se condenser sur un site acide ou base de Lewis.⁵¹ Dans nos conditions d'adsorption la valeur de pH est d'environ 5, le phosphonate déprotoné au moins une fois pourrait réagir avec un site acide de Lewis de la surface d'ITO.

Les différentes études menées ont démontré que les surfaces d'ITO pouvaient être fonctionnalisées par des molécules organophosphorées sous conditions douces et vont permettre de proposer un mécanisme d'hétérocondensation des molécules organophosphatées sur la surface d'ITO en milieu aqueux grâce à la comparaison avec le mécanisme proposé en milieu organique.

Deux fractions ont été observées, la fraction Γ_ϕ qui désorbe rapidement lorsque l'électrode est immergée quelques heures dans une solution tampon et la fraction chimisorbée qui s'avère très stable puisqu'elle reste détectable par électrochimie sans variation pendant 6 jours passés dans la solution tampon. Une telle stabilité en plus d'une résistance à l'hydrolyse spontanée nous permet de supposer des interactions multiples entre le groupement d'ancrage et la surface d'ITO.^{1,32,48,52} Dans le but d'avoir plus d'informations sur le mode de liaison du phosphate ou du phosphonate avec la surface d'ITO, certains groupes ont mené des études IR (PM-IRRAS ou FTIR spectroscopie de réflexion).^{2,13,48} Ils ont pu discriminer les liaisons P-O et P=O qui interagissent avec la surface d'ITO et donc déduire les acides phosphoniques sont bien condensés sur la surface. Cependant ce type d'expérience bien qu'elle soit puissante impose un seuil de détection de l'ordre de la monocouche auto-assemblée ($\sim 5,5 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻²).^{2,48}

Nous avons tenté de caractériser les surfaces obtenues par microscopie à résonance Raman (RR). Ces expériences n'ont pas été concluantes puisqu'aucun signal vibrationnel pouvant correspondre à la liaison P=O ou P-O n'a été discerné. Ceci est probablement dû à la faible sensibilité vibrationnelle, et aux faibles recouvrements surfaciques comme pour les différentes sondes présentées. Nous sommes limités par le seuil de détection sous-monocouche saturée des molécules chimisorbées sur de l'ITO⁴⁸ c'est-à-dire des taux de recouvrement inférieurs ($\approx 8\%$) à celui d'une monocouche saturée dans le cas des ferrocènes.³⁷

Lors de l'étape d'adsorption passive à $\text{pH} \approx 5$, le groupement organophosphoré est déprotoné au moins une fois. Le meilleur taux de recouvrement pour le composé **1** peut s'expliquer par sa forme base de Lewis légèrement plus forte que le ferrocényl éthyle phosphate **2**.¹¹ Ceci le rend plus réactif vis-à-vis de la surface et favorise la chimisorption en milieu aqueux sur des surfaces peu hydroxylées comparées à celles qui présentent une concentration de -OH élevée. Ces observations tendent vers un mécanisme pour la chimisorption où la première étape consiste en une addition nucléophile de l'oxygène du groupement d'ancrage organophosphoré (chargé négativement) sur un ion métallique (non hydroxylé) de la surface qui présente des

propriétés acide de Lewis. Ceci conduit à la formation d'une liaison covalente (type métal-ligand ou liaison chimique) entre l'adsorbat et la surface (schéma 21 étape 1). Concernant la seconde étape, elle engendre la rupture de la liaison M–O–M pour former une espèce adjacente metal-oxo. Cette espèce métal-oxo peut réagir par substitution nucléophile sur le phosphore et entraîne la libération d'une molécule d'eau amenant à un mode de liaison bidente entre la molécule organophosphorée et la surface, comme proposé pour la condensation d'un acide phényle phosphonique sur du TiO₂.⁴²

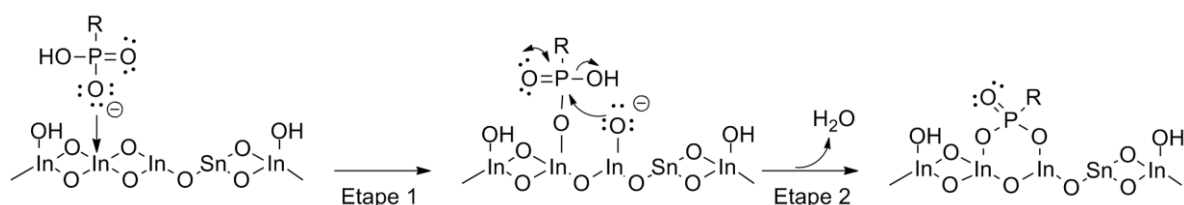


Schéma 21: Mécanisme proposé d'hétérocondensation des groupements phosphonates ou phosphates sur une surface d'ITO en milieux aqueux. Le mode de liaison bidente pour la chimisorption est basé sur les calculs théoriques.³²

7- Conclusion

Ces études montrent sans ambiguïté qu'il est possible de fonctionnaliser les électrodes d'ITO sous conditions douces avec une grande sélectivité de sondes redox portant des groupements d'ancrage phosphates ou phosphonates.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent la coexistence de trois fractions principales, $\Gamma_T = \Gamma_\chi + \Gamma_\phi + \Gamma_\psi$ qui correspondent à des sites présents sur la surface d'oxyde métallique présentant une réactivité différente vis-à-vis des molécules, dont certains permettent une forte chimisorption des composés organophosphorés probablement par une réaction d'hétérocondensation dans l'eau. Le mode de liaison (mono-, bi- ou tri-dente) n'a pas été démontré du fait du seuil de sensibilité de la technique dans nos conditions (faible recouvrement surfacique).

Les électrodes modifiées montrent une grande stabilité de la fraction chimisorbée face à l'hydrolyse. La concentration surfacique de cette fraction chimisorbée peut atteindre jusqu'à 80 pmol.cm⁻² sur des électrodes pauvres en –OH (ITO-NR) et se voit limitée vraisemblablement par le nombre de sites acide de Lewis disponibles sur la surface d'oxyde métallique. Ces recouvrements surfaciques sont plus faibles par rapport à ceux théoriques calculés pour des monocouches saturées par des petites sondes redox (450 pmol.cm⁻² pour les ferrocènes et ~500 pmol.cm⁻² pour des monocouches dense de flavine).^{24,36} Bien que la concentration d'une monocouche saturée ne soit pas atteinte, les concentrations surfaciques obtenues permettent une analyse fine, voire des études sur des molécules de plus grande taille (les porphyrines, des protéines ou de l'ADN) sur des surfaces d'oxydes métalliques. Les électrodes planes sont limitantes en termes de recouvrement surfacique surtout dans le cas de molécules de plus grande taille.

Le protocole mis en place dans ce chapitre sur des sondes organophosphorées immobilisées sur des surfaces d'ITO planes est extrapolé dans le chapitre 3 sur des électrodes d'ITO tridimensionnelles qui possèdent une plus grande surface active grâce au réseau poreux et donc une surface accessible à un plus grand nombre de molécules.

Références

1. Armstrong, N. R., Veneman, P. A., Ratcliff, E., Placencia, D. & Brumbach, M. Oxide Contacts in Organic Photovoltaics: Characterization and Control of Near-Surface Composition in Indium-Tin Oxide (ITO) Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1748–1757 (2009).
2. Hotchkiss, P. J. *et al.* The Modification of Indium Tin Oxide with Phosphonic Acids: Mechanism of Binding, Tuning of Surface Properties, and Potential for Use in Organic Electronic Applications. *Acc. Chem. Res.* **45**, 337–346 (2012).
3. Nonglaton, G. *et al.* New approach to oligonucleotide microarrays using zirconium phosphonate-modified surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1497–1502 (2004).
4. Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S., Berlin, A. & Pagani, G. Adsorption of ferrocene compounds on indium-tin-oxide electrodes. Enhancement of adsorption by decomposition of ferrocenium molecules by oxygen. *Langmuir* **14**, 1728–1733 (1998).

5. Purvis, K. L., Lu, G., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Surface characterization and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1808–1809 (2000).
6. Mayhew, S. G. The effects of pH and semiquinone formation on the oxidation-reduction potentials of flavin mononucleotide - A reappraisal. *Eur. J. Biochem.* **265**, 698–702 (1999).
7. Joosten, V. & van Berkel, W. J. H. Flavoenzymes. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **11**, 195–202 (2007).
8. Ghisla, S., Massey, V., Lhoste, J. M. & Mayhew, S. G. Fluorescence and optical characteristics of reduced flavines and flavoproteins. *Biochemistry* **13**, 589–597 (1974).
9. Boissezon, R., Muller, J., Beaugeard, V., Monge, S. & Robin, J.-J. Organophosphonates as anchoring agents onto metal oxide-based materials: synthesis and applications. *RSC Adv.* **4**, 35690–35707 (2014).
10. Freedman, L. D. & Doak, G. O. The preparation and properties of phosphonic acids. *Chem. Rev.* **57**, 479–523 (1957).
11. Demmer, C. S., Krogsgaard-Larsen, N. & Bunch, L. Review on Modern Advances of Chemical Methods for the Introduction of a Phosphonic Acid Group. *Chem. Rev.* **111**, 7981–8006 (2011).
12. Sun, J. K., Velamakanni, B. V., Gerberich, W. W. & Francis, L. F. Aqueous latex/ceramic nanoparticle dispersions: colloidal stability and coating properties. *J. Colloid Interface Sci.* **280**, 387–399 (2004).
13. Koh, S. E. *et al.* Phenylphosphonic acid functionalization of indium tin oxide: Surface chemistry and work functions. *Langmuir* **22**, 6249–6255 (2006).
14. Chockalingam, M., Darwish, N., Le Saux, G. & Gooding, J. J. Importance of the Indium Tin Oxide Substrate on the Quality of Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids. *Langmuir* **27**, 2545–2552 (2011).
15. Chaney, J. A., Koh, S. E., Dulcey, C. S. & Pehrsson, P. E. Surface chemistry of carbon removal from indium tin oxide by base and plasma treatment, with implications on hydroxyl termination. *Appl. Surf. Sci.* **218**, 258–266 (2003).
16. Arazna, A., Koziol, G., Janeczka, K., Futera, K. & Steplewski, W. Investigation of surface properties of treated ITO substrates for organic light-emitting devices. *J. Mater. Sci. Electron.* **24**, 267–271 (2013).
17. Chen, X. *et al.* Studies on the Effect of Solvents on Self-Assembled Monolayers Formed from Organophosphonic Acids on Indium Tin Oxide. *Langmuir* **28**, 9487–9495 (2012).

18. Chockalingam, M. *et al.* Biointerfaces on Indium–Tin Oxide Prepared from Organophosphonic Acid Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **30**, 8509–8515 (2014).
19. Bermudez, V. M., Berry, A. D., Kim, H. & Pique, A. Functionalization of indium tin oxide. *Langmuir* **22**, 11113–11125 (2006).
20. Brumbach, M. *et al.* Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid-etched indium tin oxide electrodes. *Langmuir* **23**, 11089–11099 (2007).
21. Kim, J. S. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 307–312 (1999).
22. Donley, C. *et al.* Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions. *Langmuir* **18**, 450–457 (2002).
23. De Groot, M. T. & Koper, M. T. M. Redox transitions of chromium, manganese, iron, cobalt and nickel protoporphyrins in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1023–1031 (2008).
24. Tam-Chang, S.-W., Mason, J., Iverson, I., Hwang, K.-O. & Leonard, C. Modulating the pH-dependent redox potential of a flavin analog via incorporation into a self-assembled monolayer on gold. *Chemical Communications* 65–66 (1999). doi:10.1039/a806315j
25. Laviron, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **101**, 19–28 (1979).
26. Goran, J. M., Mantilla, S. M. & Stevenson, K. J. Influence of Surface Adsorption on the Interfacial Electron Transfer of Flavin Adenine Dinucleotide and Glucose Oxidase at Carbon Nanotube and Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes. *Anal. Chem.* **85**, 1571–1581 (2013).
27. Liu, J. Q., Paddon-Row, M. N. & Gooding, J. J. Heterogeneous electron-transfer kinetics for flavin adenine dinucleotide and ferrocene through alkanethiol mixed monolayers on gold electrodes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8460–8466 (2004).
28. Durfor, C. N., Yenser, B. A. & Bowers, M. L. Attachment of riboflavin derivatives to electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **244**, 287–300 (1988).
29. Laviron, E. & Roullier, L. General expression of the linear potential sweep voltammogram for a surface redox reaction with interactions between the adsorbed molecules: Applications to modified electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **115**, 65–74 (1980).
30. Calvo, E. J. *et al.* Biomimetics with a self-assembled monolayer of catalytically active tethered isoalloxazine on au. *Langmuir* **21**, 7907–7911 (2005).

31. Stine, K. J. *et al.* Structure and electrochemical behavior of a flavin sulfide monolayer adsorbed on gold. *J. Electroanal. Chem.* **472**, 147–156 (1999).
32. Li, H., Paramonov, P. & Bredas, J. L. Theoretical study of the surface modification of indium tin oxide with trifluorophenyl phosphonic acid molecules: impact of coverage density and binding geometry. *J. Mater. Chem.* **20**, 2630–2637 (2010).
33. Vercelli, B., Zotti, G., Schiavon, G., Zecchin, S. & Berlin, A. Adsorption of hexylferrocene phosphonic acid on indium-tin oxide electrodes. Evidence of strong interchain interactions in ferrocene self-assembled monolayers. *Langmuir* **19**, 9351–9356 (2003).
34. Giza, M., Thissen, P. & Grundmeier, G. Adsorption kinetics of organ-o-phosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminium surfaces. *Langmuir* **24**, 8688–8694 (2008).
35. Liao, K.-C., Anwar, H., Hill, I. G., Vertelov, G. K. & Schwartz, J. Comparative Interface Metrics for Metal-Free Monolayer-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 6735–6746 (2012).
36. Lee, L. Y. S., Sutherland, T. C., Rucareanu, S. & Lennox, R. B. Ferrocenylalkylthiolates as a probe of heterogeneity in binary self-assembled monolayers on gold. *Langmuir* **22**, 4438–4444 (2006).
37. Goujon, F., Bonal, C., Limoges, B. & Malfreyt, P. Description of Ferrocenylalkylthiol SAMs on Gold by Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir* **25**, 9164–9172 (2009).
38. Shinohara, H., Gratzel, M., Vlachopoulos, N. & Aizawa, M. Interfacial electron-transfer of flavin coenzymes and riboflavin adsorbed on textured TiO₂ films. *Bioelectrochemistry Bioenerg.* **26**, 307–320 (1991).
39. Schaming, D. *et al.* Spectroelectrochemical Characterization of Small Hemoproteins Adsorbed within Nanostructured Mesoporous ITO Electrodes. *Langmuir* **28**, 14065–14072 (2012).
40. Moreau, J. *et al.* Synthesis and characterization of oligonucleotide conjugates bearing electroactive labels. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **23**, 955–958 (2013).
41. Paramonov, P. B. *et al.* Theoretical Characterization of the Indium Tin Oxide Surface and of Its Binding Sites for Adsorption of Phosphonic Acid Monolayers. *Chem. Mater.* **20**, 5131–5133 (2008).
42. Guerrero, G., Mutin, P. H. & Vioux, A. Anchoring of phosphonate and phosphonate coupling molecules on titania particles. *Chem. Mater.* **13**, 4367–4373 (2001).
43. Brodard-Severac, F. *et al.* High-Field ¹⁷O MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania. *Chem. Mater.* **20**, 5191–5196 (2008).

44. Gao, W., Dickinson, L., Grozinger, C., Morin, F. G. & Reven, L. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *Langmuir* **12**, 6429–6435 (1996).
45. Gawalt, E. S., Avaltroni, M. J., Koch, N. & Schwartz, J. Self-assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium. *Langmuir* **17**, 5736–5738 (2001).
46. Spori, D. M. *et al.* Influence of Alkyl Chain Length on Phosphate Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **23**, 8053–8060 (2007).
47. Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10058–10062 (2005).
48. Paniagua, S. A. *et al.* Phosphonic acid modification of indium-tin oxide electrodes: Combined XPS/UPS/contact angle studies. *J. Phys. Chem. C* **112**, 7809–7817 (2008).
49. Guerrero, G., Alauzun, J. G., Granier, M., Laurencin, D. & Mutin, P. H. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. *Dalt. Trans.* **42**, 12569–12585 (2013).
50. Vega, A., Thissen, P. & Chabal, Y. J. Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide. *Langmuir* **28**, 8046–8051 (2012).
51. Guerrero, G., Mutin, P. H. & Vioux, A. Organically modified aluminas by grafting and sol-gel processes involving phosphonate derivatives. *J. Mater. Chem.* **11**, 3161–3165 (2001).
52. Gliboff, M. *et al.* Orientation of Phenylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on a Transparent Conductive Oxide: A Combined NEXAFS, PM-IRRAS, and DFT Study. *Langmuir* **29**, 2166–2174 (2013).

Chapitre 3 : Modification de surfaces d'électrodes d'ITO poreuses transparentes nanostructurées par des sondes organophosphorées sous conditions douces

Chapitre 3 : Modification de surfaces d'électrodes d'ITO poreuses transparentes nanostructurées par des sondes organophosphorées sous conditions douces	76
1- Préparation des électrodes poreuses transparentes nanostructurées d'ITO par la technique GLAD	77
a. Etape 1 : Dépôt d'ITO sur le substrat	77
b. Etape 2 : Chauffage oxydant	79
c. Etape 3 : Chauffage sous atmosphère réductrice	80
2- Caractérisation des électrodes d'ITO-GLAD	80
a. Microscopie électronique à balayage (MEB)	81
a. XPS: effet du flux de réduction sur l'état de surface des électrodes d'ITO-GLAD nue	81
b. Spectroscopie UV-vis des électrodes d'ITO-GLAD nues	83
c. Caractérisation électrochimique des électrodes d'ITO-GLAD nues	84
3- Réactivité des électrodes d'ITO GLAD vis-à-vis de la chimisorption des composés organophosphorés	85
d. Comparaison du comportement du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD ou en solution	89
4- De l'électrochimie vers la spectroélectrochimie : études préliminaires du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD nanoporeuses transparentes	92
5- Conclusion	94
Références	95

Comparé aux électrodes d'ITO planes, les électrodes tridimensionnelles possèdent une plus grande surface électroactive. En effet, elles présentent une porosité bien ouverte et permettent donc à un plus grand nombre de molécules d'être immobilisées.¹ Elles sont donc particulièrement intéressantes pour des applications de type cellules photovoltaïques organiques²⁻⁵ et appareils (bio)-électroniques et (bio)-réacteurs.⁶⁻⁸ La conductivité, la transparence, l'épaisseur et l'organisation du dépôt sont optimisées lors de la préparation des électrodes tridimensionnelles pour favoriser leur fonctionnalisation et les études ultérieures.⁸⁻¹¹

Ce chapitre vise à extrapoler le protocole de fonctionnalisation mis en place dans le chapitre précédent par des molécules organophosphorées sur des surfaces d'ITO nanoporeuses transparentes. Dans un premier temps, la méthode de préparation des électrodes tridimensionnelles utilisées pour ces travaux de thèse sera présentée, pour ensuite aborder leur fonctionnalisation par des sondes organophosphorées selon le protocole établi dans le chapitre 2.

1- Préparation des électrodes poreuses transparentes nanostructurées d'ITO par la technique GLAD

Les électrodes d'ITO tridimensionnelles utilisées sont obtenues grâce à une collaboration établie avec l'équipe de Michael Brett à l'Université d'Alberta au Canada, réputée pour la préparation de films d'oxydes métalliques par la méthode de GLancing Angle Deposition (GLAD). C'est une méthode physique de type PVD. Dans notre cas le substrat est une plaque de verre sur lequel est déposé de l'ITO plan (équivalent d'une plaque d'ITO plane (ITO 2D)). Une étape préalable à l'étape de dépôt est réalisée à l'aide d'une découpeuse (nommée Diamond touch dicing saw) afin d'avoir des substrats de tailles adaptées pour la suite. Cette étape est rapide et est développée dans la partie expérimentale. Elle permet d'obtenir des carrés de 25 × 25 mm prédécoupés en trois électrodes (8 × 25 mm).

Une fois les substrats coupés aux bonnes dimensions la préparation des films d'oxydes métalliques nanoporeux par la méthode GLAD peut être établie selon les trois étapes détaillées dans les paragraphes suivants.

a. Etape 1 : Dépôt d'ITO sur le substrat

La figure 13 présente la machine de dépôt et des gros plans de la chambre dans laquelle a lieu le dépôt d'oxydes métalliques. Ce système permet de fabriquer des microstructures poreuses d'oxydes métalliques à très basse pression ($< 2 \times 10^{-6}$ Torr dans le cas de l'ITO).¹² Plus la pression est basse plus les particules formées ont une trajectoire rectiligne, favorisant le recouvrement du substrat en regard de la source de vaporisation.¹³ Au total 16 substrats (carré de 25 × 25 mm) sont déposés sur le mandrin (présenté sur la photo de droite de la figure 13), lui-même fixé au centre de la chambre.

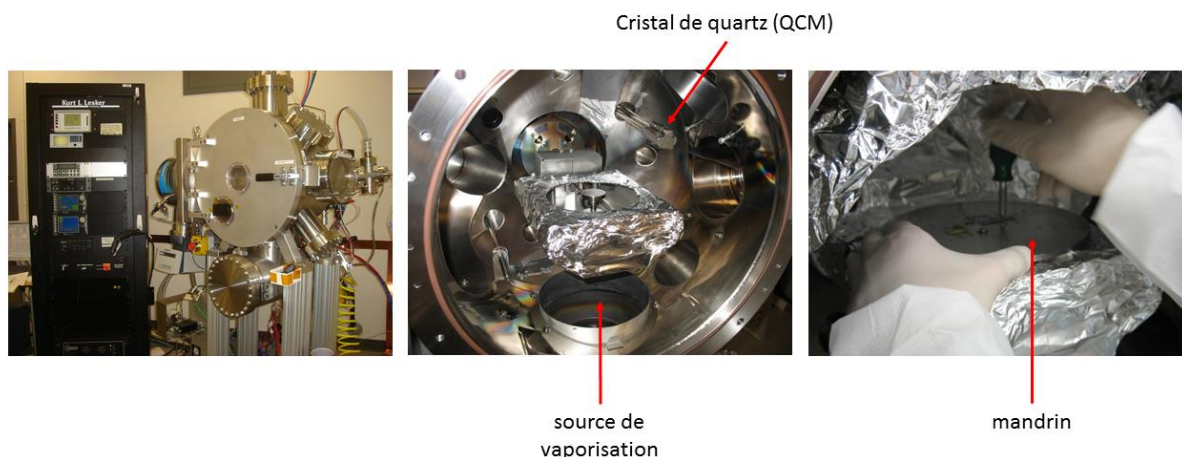


Figure 13 : Images de la machine complète utilisée pour la technique GLAD (à gauche), de l'intérieur de la chambre de dépôt complète (au centre) puis système où est fixé le mandrin sur lequel se trouve le substrat (à droite).

Le principe de la méthode GLAD repose sur l'envoi d'un faisceau d'électrons (5,6 kV à la vitesse de $\sim 0,1 \text{ nm.s}^{-1}$) qui transforme l'ITO solide en phase gazeuse qui va ensuite se recondenser sous forme solide au contact de la surface du substrat (schéma 22). Le mouvement du substrat est contrôlé en temps réel grâce au mandrin sur lequel il est fixé. Ainsi, l'angle de dépôt α définit par l'inclinaison du plan du substrat, constitue l'angle d'incidence du flux de vapeur. L'angle de rotation du substrat φ est quant à lui défini comme l'angle entre le plan horizontal du substrat et une direction arbitraire de départ (Schéma 22 A). La morphologie du dépôt (colonne, hélice, en branche, spiral, chevrons)¹³⁻¹⁷ est définie par les valeurs de ces angles qui peuvent être modifiés ou non selon trois modes:

- Constant : le substrat est stationnaire selon un angle choisi pendant le dépôt.
- Distinct : le substrat subit des changements périodiques selon un angle choisi.
- Continu : le substrat bouge en continu pendant l'électrodéposition pour un angle spécifique.

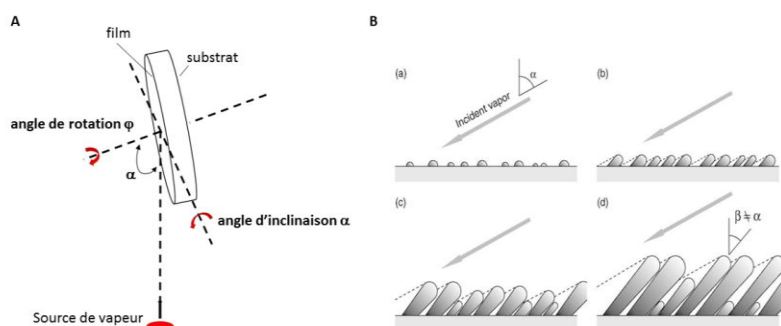


Schéma 22 : A : Reproduction schématique du dispositif et des angles de mouvement du substrat par la méthode GLAD.¹⁵ B : Vue schématique de croissance par « shadowing » ou contraste par la méthode GLAD a) arrivée initiale des vapeurs d'ITO selon l'angle α avec une distribution aléatoire des nucléi b) croissance des nucléi qui définissent des zones d'ombres, c) développement des colonnes par contraste « shadowing » et d) colonnes formées selon un angle d'inclinaison β .¹³

Les différents paramètres enregistrés pour la préparation des électrodes nanostructurées transparentes d'ITO utilisés pour les études qui vont suivre sont $\alpha = 75^\circ$ pour l'angle de dépôt et une vitesse de projection de 10 Å.s^{-1} , qu'il est important de maintenir constante le temps du dépôt afin d'obtenir le film le plus uniforme possible. Cette vitesse de dépôt est définie de façon à augmenter l'épaisseur du film par unité de temps au centre du substrat.¹³ Cette vitesse de dépôt est connue grâce à un cristal de quartz relié à une microbalance à quartz (QCM) située au-dessus du mandrin dans la chambre à vide (cf. figure 13). La QCM permet de connaître l'épaisseur de dépôt en temps réel.

L'ITO est d'abord déposé aléatoirement sous forme de nucléis de différentes tailles sur le substrat. Les plus petits vont se former et grandir sous forme de colonne jusqu'à ce que leur croissance soit stoppée par les plus grands. Cette croissance par contraste ou « shadowing » confère sa rugosité au film (schéma 22 B). L'angle β représenté sur le schéma 22 B est l'angle d'inclinaison des colonnes. Cet angle est difficile à décrire par une relation simple car la croissance des colonnes dépend de l'espace de zone d'ombre entre les colonnes, la température, la vitesse et la pression lors du dépôt et le type de substrat.¹³

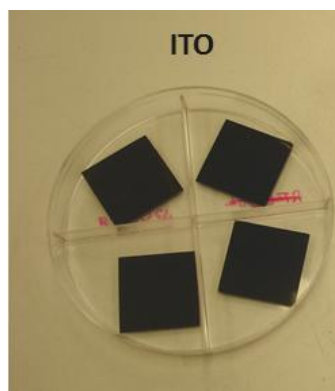


Figure 14 : Films d'ITO après électrodéposition.

Après le dépôt les films d'ITO ressortent totalement noirs (figure 14), ce qui est dû à la proportion d'oxygène dans la structure du film. Après cette première étape les films ne sont ni assez conducteurs, ni assez transparents pour des applications spectroélectrochimiques.

b. Etape 2 : Chauffage oxydant

La seconde étape est le chauffage oxydant des films nanostructurés pour augmenter leur cristallinité. Les films sont chauffés graduellement à 500°C ($\Delta T/\Delta t = 10^\circ\text{C}/\text{minute}$) dans un four ouvert à l'oxygène ambiant. La température demeure constante (500°C) pendant 90 min pour redescendre progressivement jusqu'à température ambiante (TA). L'oxygénation du film entraîne un gain de cristallinité et de transparence du matériau (figure 15).^{2,18,19}

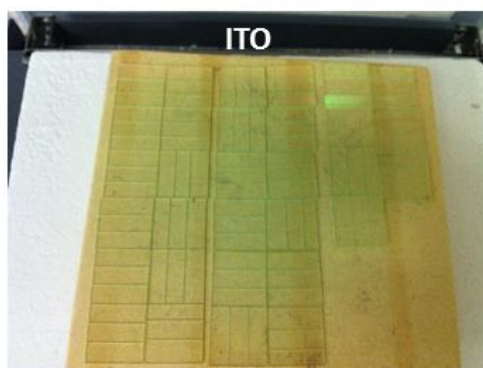


Figure 15 : Films d'ITO après chauffage oxydant.

c. Etape 3 : Chauffage sous atmosphère réductrice

L'étape de chauffage sous atmosphère réductrice a lieu sous un flux d'hydrogène (H_2/N_2 5:95) exprimé en sccm (standard cubic centimeter per minute) et paramétré en amont. Cette étape consiste à augmenter la température jusqu'à 375 °C sous un flux réducteur pour permettre d'accroître la conductivité du film. L'hydrogène va réagir en surface afin d'augmenter le nombre de transporteurs de charges libres qui résultent de la formation de vacances d'oxygène par libération de molécules d' H_2O .^{10,12,18,20}

Nous avons préparé des électrodes réduites sous des flux allant de 10 à 300 sccm pour avoir accès à une batterie d'électrode et choisir laquelle sera la plus adaptée pour nos études. Après cette étape, les électrodes ressortent légèrement plus opaques comparées à l'étape précédente mais elles ont gagné en conductivité.

A la fin de cette étape, le film voit sa conductivité améliorée mais devient légèrement plus opaque. Ainsi, il faut être vigilant quant à la valeur du flux choisi afin de trouver un compromis entre la transparence et la conductivité. La méthode de dépôt GLAD est une technique flexible de nanofabrication qui présente l'avantage principal de pouvoir orienter le film pendant le dépôt et de contrôler la morphologie, la porosité et l'épaisseur de ceux-ci de manière précise.^{5,8,21} La dernière étape semble avoir un effet important sur les propriétés électriques et optiques des films d'ITO, des changements de flux de gaz réducteur seraient donc susceptibles d'avoir un effet sur la réactivité de la surface vis-à-vis d'une molécule en modifiant le taux d'hydroxylation de l'ITO.

2- Caractérisation des électrodes d'ITO-GLAD

Lors de l'étape de chauffage sous atmosphère réductrice, il est possible d'influencer le nombre d'atomes d'oxygène en surface via le flux de gaz réducteur. Ainsi, des variations de flux de réduction ont été testées dans le but de voir quelles sont les conséquences possibles sur la fonctionnalisation de la surface. Dans un premier temps, l'effet de l'étape réductrice sur l'état de surface des électrodes d'ITO-GLAD nues sera présenté. Dans un deuxième temps les conséquences sur la réactivité du FMN sur la surface seront détaillées.

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les surfaces d'oxydes métalliques d'ITO-GLAD préparées dans les conditions décrites précédemment donnent des électrodes transparentes avec un dépôt sous forme de colonnes d'épaisseur 1 μm , visibles sur les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) présentées figure 16. On observe bien la variation de densité et de diamètre des colonnes dans l'épaisseur du film sur la vue de côté (figure 16).

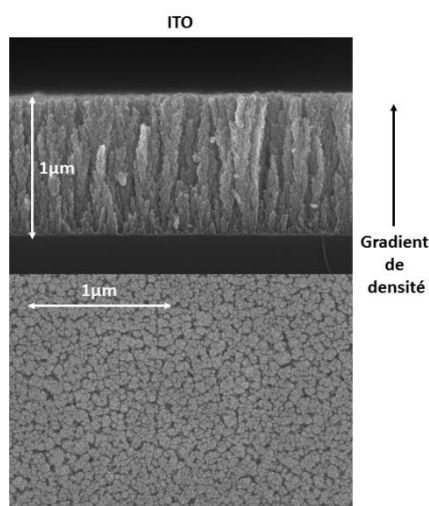


Figure 16 : Images MEB des films d'ITO-GLAD vue de côté (haut) et vue du dessous (bas). Les électrodes sont réduites sous un flux de 100 sccm.

a. XPS: effet du flux de réduction sur l'état de surface des électrodes d'ITO-GLAD nue

Le chauffage sous atmosphère réductrice entraîne la création de sites vacants en oxygène sur la surface d'ITO pour améliorer la conductivité des électrodes d'ITO-GLAD. La perte de ces oxygènes sur la surface d'ITO peut être mise en évidence par la méthode XPS. Pour cela des électrodes d'ITO-GLAD réduites sous différents flux (10, 30, 100 et 300 sccm) ont été analysées par XPS. Les électrodes sont nettoyées au préalable selon le protocole de nettoyage établi dans le chapitre 2, c'est-à-dire une trempe successive dans le TCE, l'acétone puis l'EtOH. La seule différence est un temps de trempe plus long (30 min) pour nettoyer le réseau tridimensionnel de polluants organiques.

L'analyse XPS donne des informations sur la perte d'oxygène et donc sur la présence de groupements hydroxyles. Nous allons donc uniquement nous intéresser en détails à la simulation du pic d'O(1s) avec quatre composantes, basées sur celles reportées dans la littérature par *Bermudez et al.*²² A partir de ces résultats XPS, les proportions atomiques déterminées, dont ceux de l'oxygène, sont donnés dans le tableau 14.

D'après le tableau 14, le rapport $\text{Sn/In} = 0,07$ est constant, ce qui signifie que le flux de réduction n'affecte pas la stœchiométrie de l'ITO.²³ Dans l'ensemble les valeurs de pourcentages globaux de chaque atome sont assez similaires. Ainsi il faut modéliser le signal global de l'O(1s) afin de voir les conséquences de la réduction sur la surface.

Tableau 14 : Ratio Sn/In et pourcentages atomiques globaux pour des électrodes d'ITO-GLAD réduites sous un flux réducteur ($\text{H}_2:\text{N}_2$ 5:95) croissant (10, 30, 100 et 300 sccm). Les électrodes sont nettoyées avant les mesures.

ITO-GLAD	Sn/In	%Sn	%In	%C	%O
10 sccm	0,07	1,61	27,4	14,7	56,3
30 sccm	0,07	2,04	29,7	11,2	57,1
100 sccm	0,07	1,79	30,5	10,8	56,9
300 sccm	0,07	2,71	29,6	16,9	50,8

De la même manière que dans le chapitre 2, les pics d'O(1s) sont ajustés selon quatre composantes pour les différentes électrodes d'ITO-GLAD réduites sous un flux ($\text{H}_2:\text{N}_2$ 5:95) de 10, 30, 100 et 300 sccm (figure 17).²²

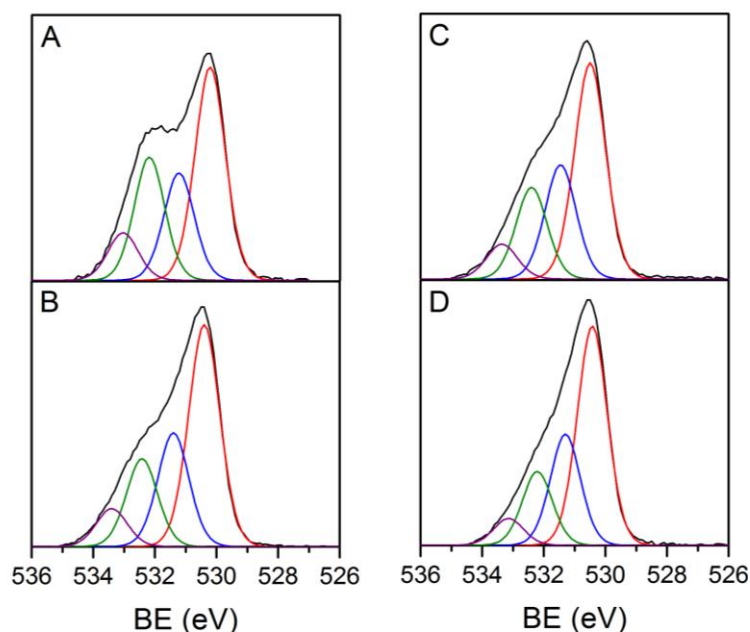


Figure 17 : Spectres XPS de l'O(1s) sur des électrodes d'ITO-GLAD soumises à un flux d' H_2/N_2 5:95 de 10 (A), 30 (B), 100 (C) et 300 (D) sccm. Les pics d'O(1s) sont simulés par quatre composantes : les atomes d'oxygène directement liés à la matrice d'In et de Sn (rouge), ceux proches de sites vacants en oxygène (bleu), les atomes d'oxygène liés à des hydroxydes (vert) et les atomes d'oxygène liés à des carbones (violet). Les électrodes sont nettoyées avant les mesures.

Les deux pics O_A et O_B à 530,5 et 531,5 eV correspondent respectivement aux oxygènes de la matrice In_2O_3 et aux oxygènes de la matrice In_2O_3 proches de sites vacants en oxygène.^{22 24} Les ratios atomiques rapportés au pourcentage d'In et de Sn (Sn+In) sont présentés dans le

tableau 15 et nous renseignent sur la densité de sites vacants présents en surface via le rapport $O_B/(Sn+In)$, qui demeure quasi invariable. Le pic O_C à 532,5 eV est attribué aux groupements hydroxyles ($-OH$) en surface. On remarque que le rapport $O_C/(Sn+In)$ est le plus élevé pour les électrodes moins réduites (10 sccm). Il demeure constant pour les électrodes d'ITO-GLAD réduites sous un flux entre 30-100 sccm mais il diminue d'environ 50 % entre les électrodes les plus réduites (300 sccm) par rapport aux électrodes les moins réduites (10 sccm). D'après la littérature, un pic O_D à 533,5 eV est ajouté pour simuler au mieux le pic global $O(1s)$ et peut provenir de la présence d'une quantité négligeable de contaminants sur la surface.²⁴

D'après le tableau 15, le rapport $O/(Sn+In)$ diminue significativement lorsque la surface est réduite sous un flux réducteur croissant et ce bien que les pourcentages atomiques globaux varient peu. Le rapport $O_C/(Sn+In)$ diminue lorsque le flux de réduction augmente : ceci indique une plus faible proportion de $-OH$ en surface.²⁴

Tableau 15 : Rapports des composantes obtenues à partir des simulations du pic de $O(1s)$ sur des électrodes d'ITO-GLAD soumises à différent flux de gaz réducteurs croissants (10, 30, 100, et 300 sccm). Les électrodes sont nettoyées avant les mesures.

ITO-GLAD	$O / (Sn+In)$	$O_A / (Sn+In)$	$O_B / (Sn+In)$	$O_C / (Sn+In)$	$O_D / (Sn+In)$	% $T_{550\text{ nm}}$
10 sccm	1,94	0,84	0,42	0,49	0,19	87
30 sccm	1,80	0,87	0,44	0,34	0,15	85
100 sccm	1,76	0,83	0,44	0,35	0,13	80
300 sccm	1,57	0,80	0,40	0,27	0,10	0

Grâce aux études XPS du pic d'oxygène, il est mis en évidence que la réduction a un effet notable sur la présence de groupements hydroxyles.

b. Spectroscopie UV-vis des électrodes d'ITO-GLAD nues

L'étape de réduction sous atmosphère réductrice lors de la préparation des électrodes entraîne une diminution de la transparence. Les valeurs des pourcentages de transmittance à 550 nm (% $T_{550\text{ nm}}$) de chaque électrode sont données dans le tableau 15. Cet effet est également visible à l'œil nu : sur la photo et les spectres en pourcentage de transmittance des électrodes représentés figure 18, sur laquelle il apparaît clairement que plus la surface est réduite sous un flux élevé, plus celle-ci devient opaque. Les électrodes réduites à 10 et 30 sccm présentent un spectre en pourcentage de transmittance identique. A partir de ces observations l'électrode d'ITO la plus réduite (300 sccm) ne pourra pas être utilisée pour des applications nécessitant une électrode transparente.

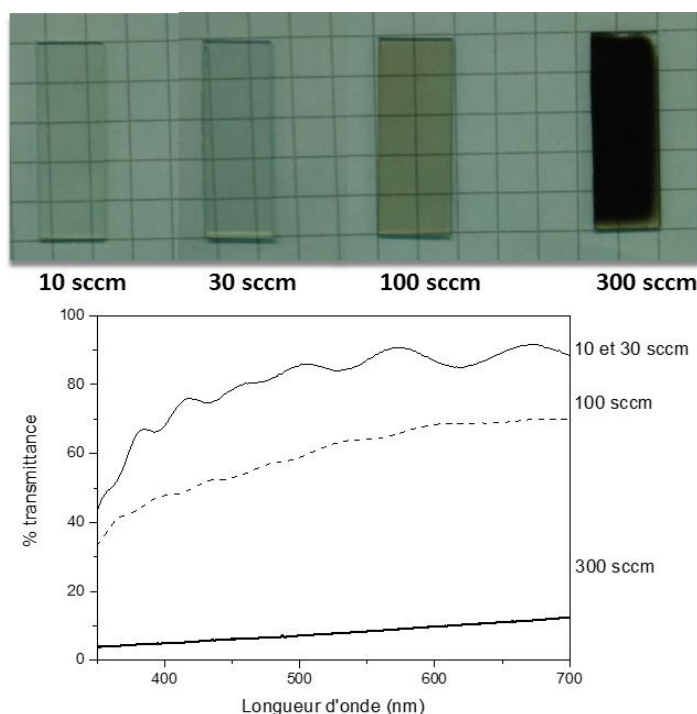


Figure 18 : Photo des électrodes d'ITO-GLAD préparées sous différents flux (10, 30, 100 et 300 sccm) visant à montrer les variations de transparence en fonction du flux (haut) et leur spectre de transmittance (bas). Les électrodes réduites à 10 et 30 sccm présentent des spectres de transmittances semblables.

Dans le cas des électrodes d'ITO-GLAD, il est donc possible de modifier directement la quantité de groupements $-OH$ en surface lors de la préparation des électrodes tridimensionnelles grâce à l'étape de chauffage sous atmosphère réductrice. Dans le but de confirmer si cette étape présente un effet similaire à celui observé sur les surfaces d'électrodes d'ITO planes sur l'immobilisation des molécules organophosphorées, nous avons étudié la fonctionnalisation de ces électrodes par le FMN.

c. Caractérisation électrochimique des électrodes d'ITO-GLAD nues

Pour comparer les concentrations surfaciques entre les électrodes d'ITO-GLAD et d'ITO planes, il faut tenir compte de l'augmentation de surface apportée par la porosité des films. Elle peut être mesurée de manière électrochimique grâce à la comparaison des courants capacitifs des électrodes nues d'ITO-GLAD et d'ITO planes. Une autre méthode telle que l'adsorption physique de gaz peut être utilisée pour mesurer l'augmentation de surface et la dispersion des pores sur des films ou des structures poreuses.²¹ La figure 19 montre les courants capacitifs d'une électrode nue d'ITO plane et tridimensionnelle, sur laquelle on observe un courant capacitif plus important pour l'électrode d'ITO-GLAD. Un facteur 60 différencie ces courants capacitifs (figure 19). Ce facteur correspond à l'augmentation de surface apportée par la structure poreuse tridimensionnelle, elle est donc de 60 par μm d'épaisseur de film. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par *Brett et al.* par adsorption physique de gaz.²¹

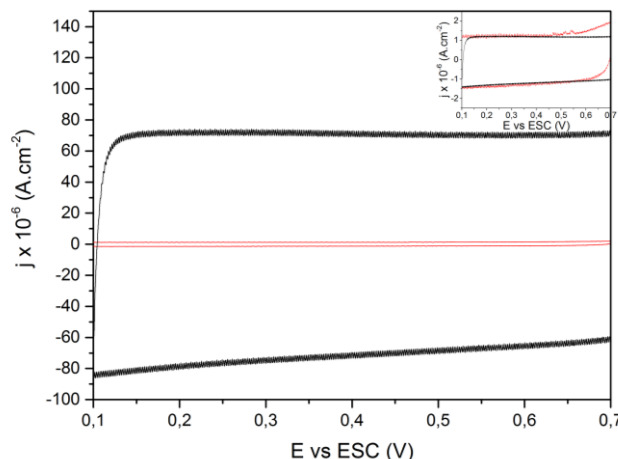


Figure 19 : Courants capacitifs d'une électrode d'ITO-GLAD réduite sous un flux de 100 sccm (noir) et d'une électrode d'ITO plane (rouge). Encart représentant le courant capacitif de l'électrode d'ITO-GLAD divisé par l'augmentation de surface 60 (noir) et du courant capacitif d'une électrode d'ITO plane (rouge) et $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ dans tampon Hepes 45 mM pH= 7 (+ KCl 0,32 M).

Les valeurs des concentrations surfaciques notées γ obtenues pour les électrodes d'ITO-GLAD modifiées seront donc divisées par 60 pour comparer et discuter ces résultats avec les électrodes d'ITO planes.

3- Réactivité des électrodes d'ITO GLAD vis-à-vis de la chimisorption des composés organophosphorés

La procédure de fonctionnalisation mise en place pour les électrodes planes est appliquée aux électrodes tridimensionnelles. Les seules différences se situent dans la durée des étapes : le temps de nettoyage passe de 10 à 30 min dans chaque solvant et celui de rinçage passe à 15 min dans l'eau ultrapure puis 15 min à 50 °C dans le tampon utilisé pour les études électrochimiques.

Au vu de l'affinité du FMN pour ces surfaces les conditions expérimentales choisies (100 μM de FMN dans l'eau ultra pure (pH~5) pendant 20 h) nous assurent d'être sous conditions saturantes. Les différentes électrodes d'ITO-GLAD sont fonctionnalisées par adsorption passive après nettoyage des surfaces. Ensuite les électrodes sont rincées pour désorber la fraction γ_ϕ (Γ_ϕ pour les électrode d'ITO planes) des espèces très faiblement adsorbées sur la surface puis les électrodes sont caractérisées par électrochimie dans une solution tampon Hepes (45 mM, pH= 7,25, +KCl 0,32 M, TA). L'intégration du pic cathodique ou anodique permet de déterminer la quantité de FMN adsorbée sur la surface, γ .

D'après la figure 20 A, les potentiels de pic d'oxydation et de réduction du FMN sont les mêmes que ceux obtenus pour le FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO 2D dans le chapitre 2.

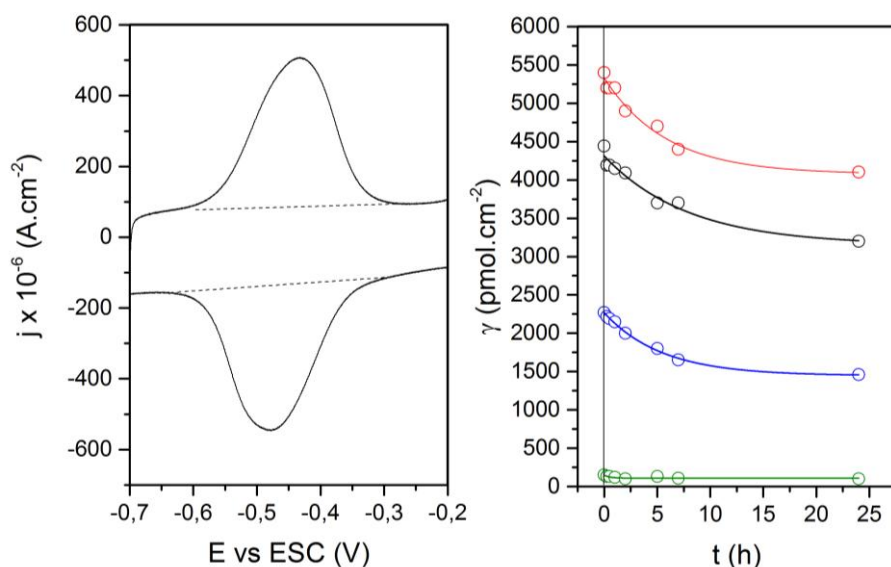


Figure 20 : A : CV d'une électrode d'ITO-GLAD (100 sccm) fonctionnalisée par du FMN après 24 h d'immersion dans la solution tampon ($v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$, Hepes (45 mM pH 7,25, + KCl 0,32 M, TA) B : Concentrations surfaciques du FMN adsorbées sur des électrodes d'ITO-GLAD en fonction du temps (préparées sous différent flux de gaz (\circ) 10, (\circ) 30, (\circ) 100 et (\circ) 300 sccm) calculées à partir de la caractérisation d'électrodes modifiées d'ITO-GLAD par voltamétrie cyclique dans la solution tampon Hepes (45 mM, pH= 7,25, +KCl 0,32 M). Les données expérimentales de cinétiques de désorption de chaque électrodes sont ajustées par des courbes monoexponentielles décroissantes de premier ordre donnant des constantes cinétiques de désorption de $4 \pm 1 \text{ h}^{-1}$.

Les valeurs de potentiel d'oxydation et réduction du FMN sont $E_{\text{ox}} = -0,434 \text{ V}$ et $E_{\text{red}} = -0,479 \text{ V}$ (vs ESC). L'écart $\Delta E_{\text{ox/red}} = 0,45 \text{ V}$ (vs ESC) et les valeurs de fwhm variant entre 93-156 mV sont caractéristiques d'une espèce immobilisée.²⁵ L'intégration du pic cathodique ou anodique indique que la concentration surfacique correspondant à ce CV est de $3300 \text{ pmol.cm}^{-2}$. Comme précédemment les valeurs de fwhm diminuent lorsque la concentration surfacique diminue.

Les variations des concentrations surfaciques du FMN adsorbé sur des électrodes d'ITO réduites sous différents flux sont représentées sur la figure 20 B. Le même profil de désorption que celui obtenu pour le FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO planes est observé, c'est-à-dire une désorption importante du FMN les deux premières heures qui tend ensuite vers une valeur constante de concentration surfacique. Cela signifie que les deux fractions physisorbée ($x\gamma_{\text{p}}$ équivalent de $x\Gamma_{\text{p}}$) et chimisorbée γ_{c} de FMN immobilisé sur les électrodes tridimensionnelles sont retrouvées quel que soit le flux subit par l'électrode d'ITO-GLAD. La cinétique de désorption est lente ($k_d = 4 \pm 1 \text{ h}^{-1}$) comparée aux électrodes d'ITO planes ($k_d = 0,1-0,3 \text{ s}^{-1}$). La fraction chimisorbée γ_{c} atteint 100 à $4100 \text{ pmol.cm}^{-2}$ selon le flux de gaz réducteur subit par l'électrode (tableau 16).

Plus le flux de réduction de H_2 est grand plus la quantité de FMN immobilisée sur les électrodes est importante. Les valeurs des concentrations surfaciques des fractions chimisorbées γ_{c} pour des électrodes d'ITO-GLAD réduites sous un flux de gaz réducteur ($\text{H}_2:\text{N}_2$ 5:95) de 10, 30, 100 et 300 sccm sont répertoriées dans le tableau 16. Les valeurs de potentiel redox apparent ne changent pas en fonction du flux (cf. tableau 16). La grande

stabilité de la fraction chimisorbée est mise en évidence par le fait que 65-70 % du FMN demeure détectable par électrochimie 7 jours après immersion dans la solution tampon.

Tableau 16 : Valeurs des fractions chimisorbées, des potentiels de mi-point à pH= 7,5 et des transmittances des électrodes d'ITO-GLAD préparées sous différent flux de gaz (10, 30, 100 et 300 sccm). Valeurs obtenues après 24 h d'immersion dans la cellule d'électrochimie, $v=0,1 \text{ v.s}^{-1}$.

ITO-GLAD	γ_{χ} (pmol.cm^{-2})	$E_{m,7,5}$ (V vs ESC)	fwhm (mV vs ESC)
10 sccm	100	-0,45	93
30 sccm	1400	-0,45	130
100 sccm	3300	-0,46	130
300 sccm	4100	-0,45	156
ITO plan*	76 (Γ_{χ})	-0,45	132

* Données dans le chapitre 2

La plus grande valeur de $\gamma_{\chi}=4100 \text{ pmol.cm}^{-2}$ est divisée par l'augmentation de surface pour donner une valeur $\Gamma_{\chi}=68 \text{ pmol.cm}^{-2}$ qui est comparable à celle des électrodes d'ITO planes (76 pmol.cm^{-2}) (tableau 16). Ces valeurs demeurent plus faibles que celle obtenue dans la littérature pour une monocouche compacte de FMN (500 pmol.cm^{-2}) sur des surfaces d'or.²⁶ Nous en déduisons que la chimisorption du FMN est limitée par le nombre de sites acide de Lewis présents sur la surface de l'oxyde métallique.

D'ailleurs, lorsque les valeurs de la concentration surfacique en fraction chimisorbée γ_{χ} sont reportées en fonction du rapport O/(Sn+In) pour les différents flux de gaz réducteurs utilisés (carré noir sur la figure 21), la corrélation entre la quantité de FMN adsorbée et la contenance d'oxygène sur la surface est clairement mise en évidence avec la transparence des électrodes (% T à 550 nm). La chimisorption du FMN est très favorisée sur les électrodes d'ITO-GLAD qui contiennent une faible quantité d'oxygène et qui correspondent aux électrodes les plus opaques (triangle rouge figure 21 où le % $T_{550 \text{ nm}}=0$). A l'inverse les électrodes les plus transparentes (% $T_{550 \text{ nm}}=100$) adsorbent le moins de FMN à leur surface (γ_{χ} le plus faible).

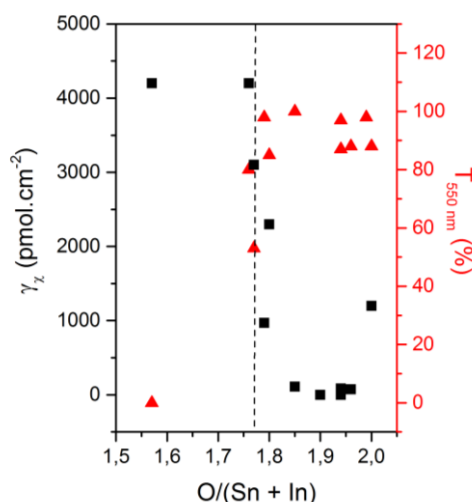


Figure 21 : (■) Concentration surfacique de la fraction chimisorbée γ_x du FMN et (▲) transmittance à 550 nm des électrodes d'ITO-GLAD préparées sous différentes conditions de flux lors du chauffage sous atmosphère réductrice représentées en fonction du ratio atomique O/(Sn+In) déterminé par XPS.

Ces observations concordent avec le mécanisme de chimisorption proposé précédemment, c'est-à-dire la pauvreté en groupements –OH sur la surface d'ITO favorise une attaque nucléophile du phosphate déprotoné. Lorsqu'il est assez proche de la surface, une attaque nucléophile sur un « ion métallique acide » déficient en oxygène (site acide de Lewis) comme suggéré dans le chapitre 2 se produit. Ensuite peut s'ensuivre une seconde attaque nucléophile amenant au final à une molécule organophosphorée attachée en mode mono- ou bi-dente sur la surface d'ITO. Ainsi, la chimisorption est corrélée avec le taux d'hydroxylation de la surface d'ITO comme observé pour les électrodes d'ITO planes.

La plus grande valeur de $\gamma_x = 4100 \text{ pmol.cm}^{-2}$ est obtenue pour les surfaces les plus réduites (300 sccm) c'est-à-dire les surfaces qui comportent un faible taux de groupements –OH. Il est important de rappeler que les électrodes qui présentent le meilleur recouvrement surfacique sont totalement noires, ce qui rend ces électrodes inutilisables pour des applications dans le domaine des appareils optoélectroniques. La figure 21 montre que le meilleur compromis entre la transparence et la réactivité est obtenue pour l'électrode d'ITO-GLAD réduit sous un flux de gaz de 100 sccm. Elle est caractérisée par un ratio O/(Sn+In)= 1,75-1,8. Bien que les concentrations surfaciques n'atteignent pas la saturation de surface théorique ce sont ces électrodes qui seront utilisées pour les études de spectroélectrochimie.

De la même manière que les électrodes d'ITO planes, il est possible de diminuer la réactivité des électrodes d'ITO-GLAD par hydratation des surfaces avant l'étape de fonctionnalisation. D'après le tableau 17, une électrode d'ITO-GLAD hydratée 24h présente de plus faibles concentrations surfaciques que pour une électrode non plongée dans l'eau avant adsorption passive. L'hydratation diminue le taux de recouvrement d'environ 30 % pour l'électrode d'ITO-GLAD réduite sous flux de 100 sccm et entre 29-37 % pour l'électrode d'ITO-GLAD la plus réduite comparée à une électrode du même type non hydratée. Ce pourcentage est du même ordre que l'effet de l'hydratation sur le taux de recouvrement du FMN sur des électrodes d'ITO planes qui est d'environ 30 %.

Tableau 17 : Concentrations surfaciques γ_0 après immersion dans la cellule d'électrochimie et γ_{7h} après 7 h d'immersion de l'électrode d'ITO-GLAD dans la solution tampon (Hepes 45 mM, pH \approx 7, +KCl 0,32 M).

ITO-GLAD	24 h H ₂ O	γ_0 (pmol.cm ⁻²)	γ_{7h} (pmol.cm ⁻²)
100 sccm	non	4440	3700
100 sccm	oui	3200	2700
300 sccm	non	5400	4400
300 sccm	oui	3400	3100

Pour résumer, la préparation des électrodes d'ITO-GLAD tridimensionnelles est une méthode grâce à laquelle le contrôle de l'épaisseur du film, de la morphologie et de la porosité est possible lors du dépôt de l'oxyde métallique. Obtenir à la fois une transparence et une conductivité des électrodes finales suffisantes pour d'éventuelles applications pour des appareils optoélectroniques nécessite un compromis qu'il faut prendre en compte lors de la préparation. ⁶ Il en est de même pour des applications en spectroélectrochimie que nous souhaitons exploiter. Ainsi, les électrodes d'ITO-GLAD réduites sous un flux de 100 sccm seront celles utilisées par la suite.

L'hydratation des surfaces d'ITO-GLAD entraîne le même effet que pour les électrodes d'ITO planes. Il est donc préférable de ne pas hydrater les électrodes ni de les laisser à l'air ambiant, susceptible de modifier la quantité de groupements –OH en surface sur du long terme.

d. Comparaison du comportement du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD ou en solution

Pour vérifier si le microenvironnement local que procure la structure mésoporeuse influence significativement le comportement du FMN adsorbé, des études des électrodes d'ITO-GLAD (100 sccm) en fonction du pH ont été menées dans un mélange de solutions tampon (Mes, Hepes, TABS et acide acétique chacun à 55 mM, + KCl 0,32 M). Les valeurs de pH sont modifiées de 4 à 12 par des additions successives de solutions concentrées de HCl et NaOH. Préalablement à l'étude électrochimique les électrodes sont laissées à désorber 24 h dans le tampon Hepes (45 mM, pH= 7, + KCl 0,32M), afin d'étudier ensuite uniquement la fraction de FMN chimisorbée. Ces CV sont enregistrés à des basses vitesses de balayage $v = 0,01 \text{ V.s}^{-1}$.

Les états redox du cycle isoalloxazine du FMN en fonction du pH sont représentés schéma 23.

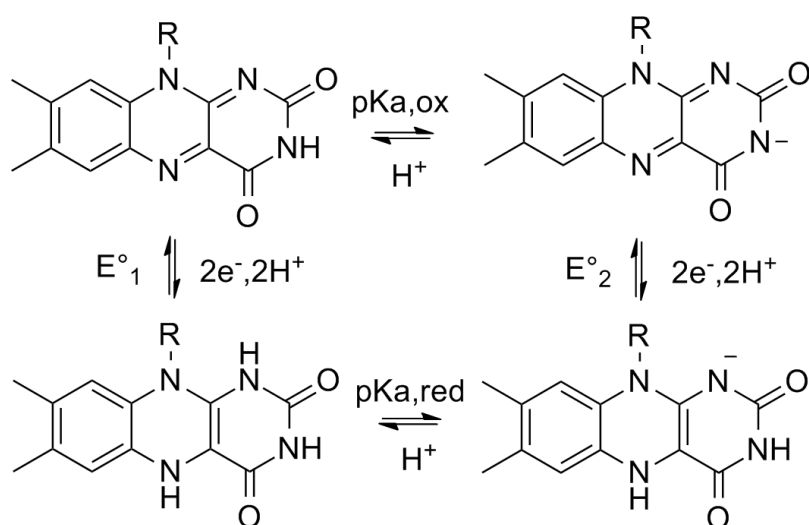


Schéma 23: Représentation des états redox du cycle isoalloxazine du FMN en fonction du pH avec $E^{\circ}_1 > E^{\circ}_2$.

D'après la figure 22, les électrodes d'ITO-GLAD font preuve d'une stabilité satisfaisante pour les pH allant de 4 à 9 mais une désorption importante est observée pour les pH > 9. On remarque que l'augmentation du pH entraîne un déplacement des potentiels vers des valeurs anodiques (tableau 18).

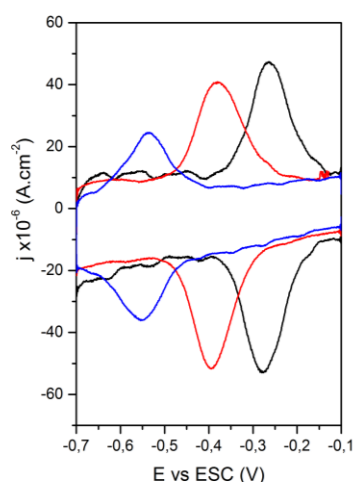


Figure 22 : CV à pH 4 (—), 6 (—) et 10 (—) du FMN immobilisé sur une électrode d'ITO-GLAD (100 sccm) après 24h de désorption dans le tampon Hepes ($v= 0,01 \text{ V.s}^{-1}$, TA).

D'après le tableau 18 les valeurs de largeurs de pic à mi-hauteur (99-116 mV) sont relativement constantes quel que soit le pH. Pour le pH= 10 la valeur plus élevée de ΔE_p peut s'expliquer par l'allure du CV qui ne présente pas une intensité comparable aux autres pH. Il est donc difficile de pointer avec autant d'exactitude que pour les autres pH la valeur au centre de chaque pic d'oxydation et de réduction.

Tableau 18 : Valeurs des potentiels de pics oxydant E_{ox} , réducteur E_{red} , de la différence des potentiels de pics ΔE_p et de la largeur de pic à mi-hauteur fwhm en fonction du pH correspondant à la figure 23.

pH	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	ΔE_p (V)	γ_χ ($\mu\text{mol.cm}^{-2}$)	fwhm (mV)
4	-0,265	-0,277	0,27	216	103
6	-0,377	-0,393	0,38	187	116
10	-0,536	-0,554	0,55	118	99

Le potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH, $E_{m,pH}$ du FMN immobilisé est représenté sur la figure 23.

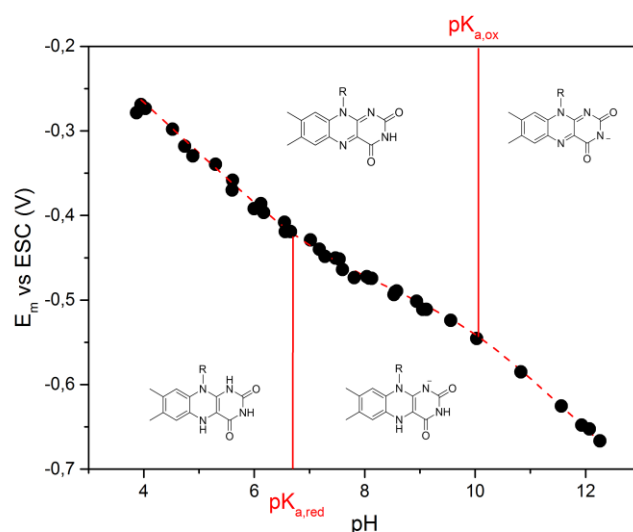


Figure 23 : Représentation du potentiel d'oxydo-réduction en fonction du pH : (●) valeurs expérimentales et (---) la simulation selon l'équation 5 avec $E_{m,0} = -0,03$ V (vs ESC), $K_{a,red} = 1,8 \times 10^{-7}$, $K_{a,ox} = 9,2 \times 10^{-11}$.

Les résultats expérimentaux sont modélisés par l'équation 12,²⁷

$$(12) \quad E_{m,pH} = E_{m,0} + 2,303 \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{[H^+]^3 + K_{a,red} [H^+]^2}{[H^+] + K_{a,ox}} \right)$$

où, le potentiel d'oxydo-réduction apparent $E_{m,0}$ correspond aux deux transferts de $1 e^-$ à $pH=0$, R est la constante universelle des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T est la température (20°C), F est la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}) et $K_{a,ox}$ et $K_{a,red}$ sont les constantes d'acidité protonation des espèces du FMN, respectivement totalement oxydée et réduite.

A partir de la simulation des données expérimentales, les paramètres déterminés sont $E_{m,0} = -0,03$ V (vs ESC), $pK_{a,ox} = 10,0$ et $pK_{a,red} = 6,75$. Les valeurs sont similaires à celles obtenues dans la littérature pour des études en solutions du FMN en fonction du pH, dans lesquelles $E_{m,0} = -0,04$ V (vs ESC), $pK_{a,ox} = 10,3$ et $pK_{a,red} = 6,8$.²⁷ Ceci démontre bien que l'équilibre acido-basique du FMN n'est presque pas altéré par le voisinage de la surface d'oxyde

métallique. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus avec d'autres surfaces conductrices telles que les surfaces d'or et de carbones modifiées par des flavines, où le potentiel d'oxydo-réduction de mi-point est affecté aussi bien par le microenvironnement hydrophobe à l'électrode que par la nature et la composition chimique de la surface.^{26,28-30} Ces observations confirment donc que la surface d'ITO-GLAD est hydrophile et montre une grande accessibilité de la solution tampon dans les pores de l'ITO-GLAD. L'interaction du FMN avec la surface d'ITO-GLAD ne semble pas affecter ses propriétés par comparaison à celui en solution. La transparence n'a pas encore été exploitée dans notre étude, mais elle constitue un impératif pour nos expériences de spectroélectrochimie. Des tests préliminaires de spectroélectrochimie du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD ont donc été réalisés.

4- De l'électrochimie vers la spectroélectrochimie : études préliminaires du FMN immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD nanoporeuses transparentes

En plus d'être une sonde redox active, le FMN est également une sonde optique qui absorbe dans le domaine de l'UV-vis (445 nm en solution). La présence de FMN peut donc être théoriquement détectée par spectroscopie en même temps que par électrochimie.

Lorsque le FMN est immobilisé sur des électrodes d'ITO-GLAD, le spectre différence UV-vis entre le spectre de l'électrode d'ITO-GLAD nue et le spectre global de l'électrode fonctionnalisée par du FMN immédiatement après immersion dans la cellule de spectroélectrochimie montre une faible variation d'absorbance à 445 nm (figure 24 A).

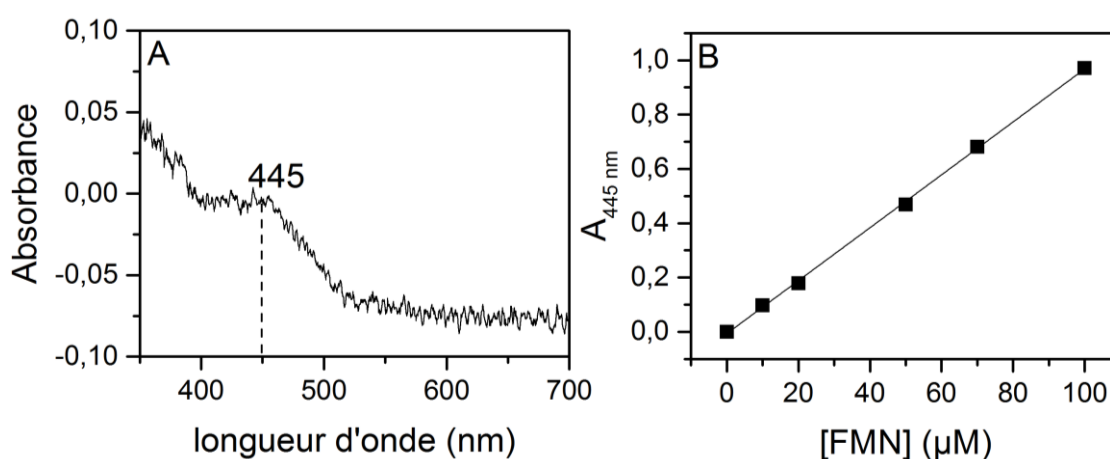


Figure 24 : A : Spectre différence de l'électrode d'ITO nue et fonctionnalisée par le FMN immédiatement après immersion dans la cellule de spectroélectrochimie. B : Représentation de l'absorbance à 445 nm en fonction de la concentration de FMN présent en solution à pH= 7,0 (tampon Hepes 45 mM). (—) simulation linéaire des données expérimentales.

Nous avons mesuré expérimentalement la variation de l'absorbance du FMN à 445 nm à différentes concentrations en solution à pH=7,0 (figure 24 B) pour déterminer son coefficient d'extinction molaire dans nos conditions expérimentales. Les données obtenues ont été simulées par la loi de Beer Lambert équation 13:

$$(13) \quad A = \varepsilon \times l \times C$$

où, A est l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l la largeur de la cuve et C la concentration de l'espèce présente en solution. La valeur déterminée est $\varepsilon_{445 \text{ nm}} = 9740 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui est très proche de ce qui a déjà été publié.³¹

Bien que le coefficient d'extinction molaire du FMN soit faible, cette molécule immobilisée sur de l'ITO mésoporeux peut quand même être détectée par spectroscopie UV-Visible en suivant la variation d'absorbance à 445 nm. Une étude spectroélectrochimique sur des électrodes d'ITO-GLAD fonctionnalisées par du FMN a alors été réalisée. La variation d'absorbance reportée en fonction du potentiel donne le voltabsorptogramme (CVA) représenté sur la figure 25 (haut). Simultanément le CV est mesuré figure 25 (bas).

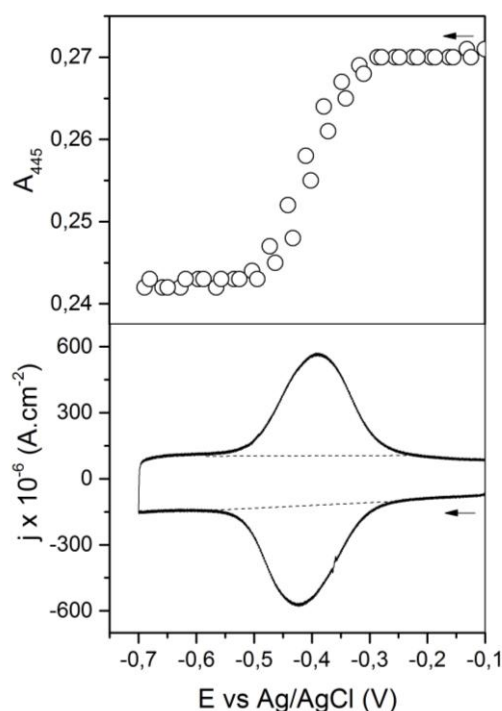


Figure 25 : Voltabsorptogramme (CVA) enregistré à 445 nm (haut) et CV (bas) enregistrés simultanément sur une électrode d'ITO-GLAD (100 sccm) modifiée par du FMN après 24 h d'immersion dans la solution tampon. $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ à TA.

Sur le voltammogramme on observe un signal faradique symétrique qui correspond à la réduction ou à l'oxydation des molécules de FMN immobilisé sur la surface. Ces vagues sont centrées sur le E° de la molécule. Sur le CVA, on observe une variation d'absorbance en forme de sigmoïde : ceci correspond à la disparition de l'absorbance de l'espèce oxydée à 445

nm puis réaugmente lorsque l'espèce réduite immobilisée est réoxydée. Ainsi, on observe bien sur la figure 25 que lorsque la réduction du cycle isoalloxazine débute, l'absorbance à 445 nm sur le CVA diminue et inversement lors de la réoxydation du cycle isoalloxazine. L'absorbance à 445 nm est maximale ou minimale lorsque la totalité du FMN est respectivement oxydée ou réduite.

Chacune de ces représentations (CV et CVA) donnent des informations que l'on peut croiser afin de voir si elles convergent vers la même interprétation. En effet, l'intégration des pics cathodique et anodique nous renseigne sur la quantité de FMN immobilisée sur la surface au moment de la mesure. Il est également possible de retrouver la concentration surfacique à une longueur d'onde de FMN précise (ici $\lambda = 445$ nm) grâce au CVA et la loi de Beer Lambert écrite en fonction de la concentration surfacique de FMN suivit à 445 nm γ devient l'équation 14 :

$$(14) \quad \Delta A_{445nm} = \Delta \varepsilon_{445nm} \times \gamma \times 1000$$

La valeur de concentration surfacique mesurée pour la fraction chimisorbée sur la figure 26 est de $3300 \text{ pmol.cm}^{-2}$, qu'elle soit déterminée par le biais du CVA ou du CV.

Ces résultats montrent l'intérêt du couplage de l'électrochimie et de la spectroscopie UV-vis qui est intéressant pour l'expérimentation de molécules plus complexes, ou pour des études mécanistiques de transferts d'électrons / protons impliqués lors des processus redox.

5- Conclusion

La méthode de préparation des électrodes d'ITO-GLAD est une méthode complexe grâce à laquelle il est possible d'obtenir des films d'oxydes métalliques avec une épaisseur, une allure de dépôt et une porosité contrôlées. Nous avons montré que la dernière étape de chauffage sous atmosphère réductrice est une étape cruciale pour la réactivité des oxydes métalliques : dans notre cas, plus le film est réduit plus la surface est réactive. La diminution d'hydroxyles sur la surface d'ITO et la diminution de la transparence lors de l'étape de chauffage sous atmosphère réductrice imposent de trouver un compromis entre les deux. Si l'on compare aux électrodes d'ITO planes, la chimisorption de molécules organophosphorées sous conditions douces sur des électrodes d'ITO-GLAD est aussi efficace.

Dans le cas du FMN, ses propriétés redox demeurent inchangées par la chimisorption... Malgré les faibles valeurs de concentrations surfaciques (inférieures à la concentration d'une couche saturée en FMN) et un faible coefficient d'extinction molaire, il est possible de détecter la molécule par spectroélectrochimie.

L'obtention de monocouches stables de molécules fonctionnelles obtenues avec les électrodes d'ITO nanostructurées est un résultat prometteur concernant le développement d'appareils optoélectroniques tels que les cellules photovoltaïques, les appareils de (bio)-électroanalyses ou les capteurs (bio)chimiques. Ce travail présente également un intérêt majeur pour des

études mécanistiques sur des molécules plus complexes que le FMN, ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

Références

1. Renault, C., Harris, K. D., Brett, M. J., Balland, V. & Limoges, B. Time-resolved UV-visible spectroelectrochemistry using transparent 3D-mesoporous nanocrystalline ITO electrodes. *Chem. Commun.* **47**, 1863–1865 (2011).
2. Hamd, W. *et al.* Dye-sensitized nanostructured crystalline mesoporous tin-doped indium oxide films with tunable thickness for photoelectrochemical applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 8217–8225 (2013).
3. Yang, F. & Forrest, S. R. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells. *ACS Nano* **2**, 1022–1032 (2008).
4. Fung, M. K. *et al.* Indium Tin Oxide Nanorod Electrodes for Polymer Photovoltaics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 522–527 (2011).
5. Beaudry, A. L., Tucker, R. T., LaForge, J. M., Taschuk, M. T. & Brett, M. J. Indium tin oxide nanowhisker morphology control by vapour-liquid-solid glancing angle deposition. *Nanotechnology* **23**, (2012).
6. Frasca, S. *et al.* Mesoporous Indium Tin Oxide as a Novel Platform for Bioelectronics. *ChemCatChem* **2**, 839–845 (2010).
7. Aksu, Y., Frasca, S., Wollenberger, U., Driess, M. & Thomas, A. A Molecular Precursor Approach to Tunable Porous Tin-Rich Indium Tin Oxide with Durable High Electrical Conductivity for Bioelectronic Devices. *Chem. Mater.* **23**, 1798–1804 (2011).
8. Renault, C. *et al.* Unraveling the Mechanism of Catalytic Reduction of O₂ by Microperoxidase-11 Adsorbed within a Transparent 3D-Nanoporous ITO Film. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 6834–6845 (2012).
9. Popovich, N. D., Wong, S. S., Yen, B. K. H., Yeom, H. Y. & Paine, D. C. Influence of microstructure on the electrochemical performance of tin-doped indium oxide film electrodes. *Anal. Chem.* **74**, 3127–3133 (2002).
10. Von Graberg, T. *et al.* Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: effect of mesostructure on electrical conductivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **12**, (2011).
11. Shigesato, Y., Takaki, S. & Haranoh, T. Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films. *J. Appl. Phys.* **71**, 3356 (1992).

12. Rider, D. A. *et al.* Indium tin oxide nanopillar electrodes in polymer/fullerene solar cells. *Nanotechnology* **22**, 85706 (2011).
13. Taschuk, M. T., Hawkeye, M. M. & Brett, M. J. *Glancing Angle Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Elsevier Ltd., 2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00013-2
14. Krause, K. M., Thommes, M. & Brett, M. J. Pore analysis of obliquely deposited nanostructures by krypton gas adsorption at 87 K. *Microporous Mesoporous Mater.* **143**, 166–173 (2011).
15. Seto, M. W., Dick, B. & Brett, M. J. Microsprings and microcantilevers: studies of mechanical response. *J. micromechanics microengineering* **11**, 582–588 (2001).
16. Beaudry, A. L. *et al.* Directed Branch Growth in Aligned Nanowire Arrays. *Nano Lett.* **14**, 1797–1803 (2014).
17. Gerein, N. J., Fleischauer, M. D. & Brett, M. J. Effect of TiO₂ film porosity and thermal processing on TiO₂–P3HT hybrid materials and photovoltaic device performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 2343–2350 (2010).
18. Fattakhova-Rohfing, D. *et al.* Transparent conducting films of indium tin oxide with 3D mesopore architecture. *Adv. Mater.* **18**, 2980–2983 (2006).
19. Wang, R. X. *et al.* Influence of gaseous annealing environment on the properties of indium-tin-oxide thin films. *J. Appl. Phys.* **97**, 033504 (2005).
20. Liu, Y. J. *et al.* Assembly of mesoporous indium tin oxide electrodes from nano-hydroxide building blocks. *Chem. Sci.* **3**, 2367–2374 (2012).
21. Krause, K. M. *et al.* Surface Area Characterization of Obliquely Deposited Metal Oxide Nanostructured Thin Films. *Langmuir* **26**, 4368–4376 (2010).
22. Bermudez, V. M., Berry, A. D., Kim, H. & Pique, A. Functionalization of indium tin oxide. *Langmuir* **22**, 11113–11125 (2006).
23. Koh, S. E. *et al.* Phenylphosphonic acid functionalization of indium tin oxide: Surface chemistry and work functions. *Langmuir* **22**, 6249–6255 (2006).
24. Donley, C. *et al.* Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions. *Langmuir* **18**, 450–457 (2002).

25. Laviron, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **101**, 19–28 (1979).
26. Tam-Chang, S.-W., Mason, J., Iverson, I., Hwang, K.-O. & Leonard, C. Modulating the pH-dependent redox potential of a flavin analog via incorporation into a self-assembled monolayer on gold. *Chemical Communications* 65–66 (1999).
27. Mayhew, S. G. The effects of pH and semiquinone formation on the oxidation-reduction potentials of flavin mononucleotide - A reappraisal. *Eur. J. Biochem.* **265**, 698–702 (1999).
28. Goran, J. M. & Stevenson, K. J. Electrochemical Behavior of Flavin Adenine Dinucleotide Adsorbed onto Carbon Nanotube and Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Electrodes. *Langmuir* **29**, 13605–13613 (2013).
29. Calvo, E. J. *et al.* Biomimetics with a self-assembled monolayer of catalytically active tethered isoalloxazine on au. *Langmuir* **21**, 7907–7911 (2005).
30. Noll, G. *et al.* Spectroelectrochemical investigation of a flavoprotein with a flavin-modified gold electrode. *Langmuir* **22**, 2378–2383 (2006).
31. Astuti, Y. *et al.* Proton-coupled electron transfer of flavodoxin immobilized on nanostructured tin dioxide electrodes: Thermodynamics versus kinetics control of protein redox function. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8001–8009 (2004).

Chapitre 4 : Spectroélectrochimie d'électrodes d'ITO-GLAD modifiées par une sonde diaminoanthraquinone liée à un macrocycle polyazoté

Chapitre 4 : Spectroélectrochimie d'électrodes d'ITO-GLAD modifiées par une sonde diaminoanthraquinone liée à un macrocycle polyazoté	98
1- Réactivité électrochimique des anthraquinones : généralités.....	99
a. Comportement redox des AQ en milieu organique	100
b. Comportement redox des AQ en milieu aqueux.....	100
2- Présentation des sondes redox ERAPHOS et ERAPHOS acide	100
3- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par ERAPHOS et ERAPHOS acide	103
a. Stabilité des électrodes	103
b. Effet du pH.....	104
4- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO-GLAD par ERAPHOS acide.....	105
a. Caractérisation UV-vis de l'électrode d'ITO-GLAD modifiée par ERAPHOS acide	105
b. Electrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD	106
c. Spectroélectrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD.....	107
i. Identification des longueurs d'ondes d'analyse	107
ii. Analyses et interprétation des résultats	108
d. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement d'ERAPHOS acide immobilisée sur ITO-GLAD	112
5- Hypothèse de mécanisme	115
6- Etude en solution d'ERAPHOS	116
a. Electrochimie d'ERAPHOS en solution	116
b. Etude de la présence de cations K^+ en solution	118
7- Etudes comparées de dérivés diaminoanthraquinones (dAAQ) en solution	118
a. Electrochimie en solution.....	119
b. Spectroélectrochimie en solution	121
8- Conclusion	122
Références.....	124

Dans ce chapitre, des études préliminaires par spectroélectrochimie d'une aminoanthraquinone (AAQ) immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD seront présentées. Ensuite des expérimentations en solution de différents dérivés d'AAQ seront exposées pour contribuer à la compréhension du processus redox mis en évidence.

1- Réactivité électrochimique des anthraquinones : généralités

Les anthraquinones (AQ) font l'objet de nombreuses études pour deux raisons majeures :

- Le développement d'OLED ou de condensateurs car une fois polymérisées les AQ présentent des propriétés conductrices.^{1,2}
- Le développement de capteurs à métaux lourds ou pour le biomimétisme de sites actifs d'enzymes car elles sont capables de se coordonner à des métaux.³⁻⁵ Aussi, leur structure peut être fonctionnalisée par des groupements amines ou des cycles azotés afin de favoriser leur interaction avec ces métaux.^{6,7}

Les anthraquinones sont souvent utilisées comme médiateurs lors d'expérimentations par spectroélectrochimie en solution de protéines.⁸ La réactivité électrochimique complexe des AQ (schéma 24), les rendent intéressantes pour des études de spectroélectrochimie d'absorption UV-vis notamment pour la détermination d'intermédiaires réactionnels (radical anion, radical...).

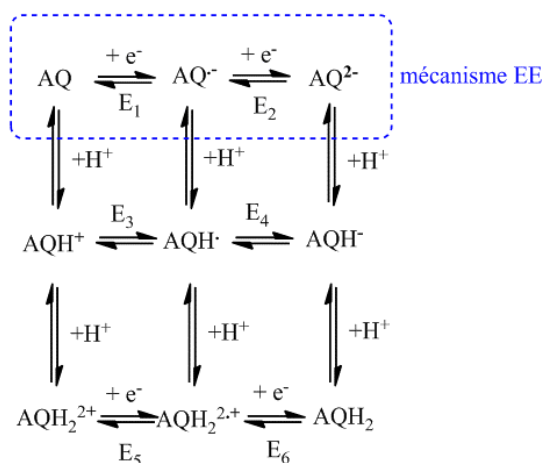


Schéma 24: Schéma carré généralisé pour les systèmes redox anthraquinones. Copyright © 2010 American Chemical Society⁹

Le processus redox des AQ implique un transfert à 2 e⁻. De nombreux chemins réactionnels peuvent être empruntés puisque des protons sont également impliqués, comme indiqué sur le schéma 25. Cependant, cette représentation est générale : des réactions chimiques telles que la dimérisation peuvent s'ajouter au mécanisme et le rendre plus complexe.

La réactivité des AQ fait l'objet de nombreuses études pour caractériser le processus redox souvent grâce à l'électrochimie ou la spectroscopie (UV-vis) pour déterminer l'influence de différents paramètres (milieu organique, aqueux, cations) sur le processus redox.¹⁰

a. Comportement redox des AQ en milieu organique

En milieu organique, *Ossowski et al.*¹¹ ont étudié la réactivité de la 1-Aminoanthraquinone (AQ-NH₂), la 1-éthylamino anthraquinone et la 1-diéthylamino anthraquinone dans un solvant aprotique (acétonitrile) par électrochimie. Dans le milieu purement organique, un comportement commun à ces trois AQ est observé, où deux transferts successifs à 1 e⁻ se produisent (mécanisme EE **schéma 25** donnant un CV à deux vagues réversibles avec E₁ > E₂). Pour l'AQ-NH₂ et la éthylamino-AQ, des ajouts croissants d'H₂O dans l'acétonitrile entraînent une modification vers une seule vague réversible plus intense qui traduit le transfert simultané des 2 e⁻ (dans ce cas E₂ > E₁).

b. Comportement redox des AQ en milieu aqueux

Dans les conditions usuelles en milieu aqueux les AQ sont caractérisées par une vague réversible qui traduit un transfert simultané à 2 e⁻.

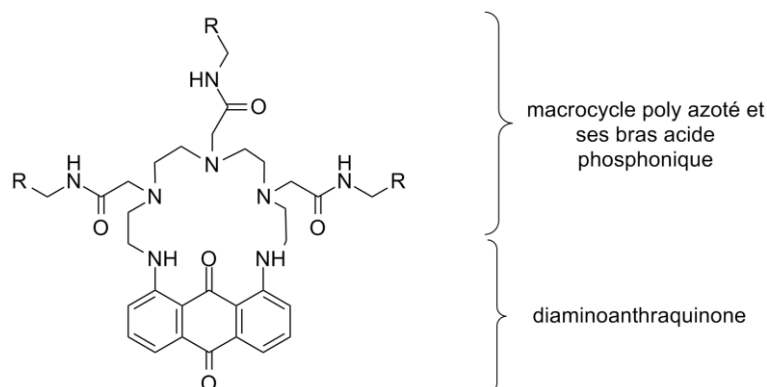
Dans certains cas sous des conditions particulières de pH et de présence de cations organiques on peut observer deux transferts de 1 e⁻. Par exemple, *Compton et al.*^{9, 12} ont étudié le comportement des AQ en solution aqueuse non tamponnée.

Ils ont observé qu'à grande valeur de pH (pH > 13) le mécanisme est purement électrochimique puisqu'aucun proton n'est disponible dans le milieu. Le mécanisme des AQ observé est à un transfert simultané de 2 e⁻ car le radical anion (AQ^{•-}) n'est pas stabilisé.⁹ Pour le stabiliser, des ajouts de cations organiques de chaînes alkyles variables ont été réalisés. Dans ce cas, il s'avère que plus la chaîne alkyl est grande plus la semiquinone formée lors de la réduction est stabilisée par les cations organiques présents dans la solution, ce qui est en faveur d'un mécanisme EE (deux transferts successif à 1 e⁻).¹²

Aux autres valeurs de pH le processus redox des AQ est propre à chaque étude, c'est-à-dire que selon les conditions de pH (la quantité de protons disponibles varie) et la présence de cations alcalins ou organiques influenceront le comportement électrochimique de l'AQ en solution et stabiliseront plus ou moins facilement des intermédiaires tels que le radical anion (AQ^{•-}).^{9,13-15}

2- Présentation des sondes redox ERAPHOS et ERAPHOS acide

Pour interagir avec des métaux lourds, les anthraquinones peuvent être modifiées par des bras azotés ou même des macrocycles.^{3,4} Pour nos études de spectroélectrochimie, nous avons utilisé une sonde diaminoanthraquinone (dAAQ) liée à un macrocycle polyazoté nommée ERAPHOS acide ou ERAPHOS (**schéma 25**). Ces molécules présentent trois bras avec respectivement un acide phosphonique ou un ester phosphonique pour ERAPHOS acide et ERAPHOS. Les bras d'ERAPHOS acide permettent l'immobilisation sur des surfaces d'ITO. Les composés utilisés dans ce chapitre sont obtenus grâce à une collaboration avec l'équipe d'Alla Lemeune de l'institut de l'Université Moléculaire de l'Université de Bourgogne.



ERAPHOS acide $R = \text{PO}(\text{OH})_2$
 ERAPHOS $R = \text{PO}(\text{OEt})_2$

Schéma 25 : Représentation de la molécule ERAPHOS et ERAPHOS acide

Ces molécules ont fait l'objet d'études pour des capteurs chimiques de plomb.³ L'effet de l'ajout de métaux lourds (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ...) a été testé sur la molécule ERAPHOS (forme protégée par des esters phosphoniques schéma 25) sur son spectre UV-vis en solution. Il s'avère que cette molécule est un très bon cryptand du plomb : des ajouts croissants de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ entraînent une diminution de l'absorbance à 571 nm et une augmentation à 524 nm dans une solution tampon Hepes à pH= 7,4.³

Nous avons reproduit la titration par $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ d'une solution d'ERAPHOS et ERAPHOS acide diluées dans du tampon Mes (45 mM, pH= 6,5) (figure 26). Des ajouts graduels par 0,125 équivalents de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (30 mM) sont ajoutés à des solutions d'ERAPHOS et ERAPHOS acide de 100 et 80 μM respectivement. Les spectres d'adsorptions sont représentés sur la figure 26.

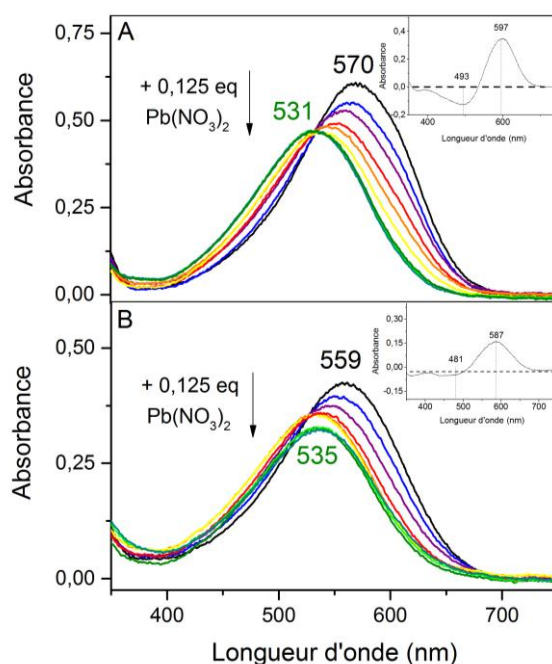


Figure 26 : Titration par spectroscopie UV-vis d'une solution d'ERAPHOS (100 μM) (A) et ERAPHOS acide (80 μM) (B) par ajouts graduels (+ 0,125 équivalents) de Pb(NO₃)₂ jusqu'à 1 équivalent. Les solutions d'ERAPHOS et ERAPHOS acide sont diluées dans une solution de Mes (45 mM, pH= 6,5 + 0,32 M KCl). Les encarts représentent la différence entre les spectres UV-vis de la molécule en solution en absence et en présence d'1 équivalent de Pb(NO₃)₂.

D'après la figure 26 A, la molécule ERAPHOS libre absorbe à 570 nm ($\epsilon_{570 \text{ nm}} = 6\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), et les ajouts de plomb entraînent un déplacement de la longueur d'onde vers des valeurs plus faibles, à 531 nm ($\epsilon_{531 \text{ nm}} = 5\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).¹⁶ Ce déplacement signifie qu'il y a une interaction entre ERAPHOS et l'ion Pb²⁺. Les résultats obtenus sont proches de ceux reportés dans la littérature pour la titration d'ERAPHOS dans une solution d'hepes (45 mM pH= 7,4), où la molécule seule absorbe à 571 nm puis à 524 nm lorsqu'un équivalent de Pb²⁺ est ajouté.¹⁶

Pour analyser les données obtenues avec ERAPHOS acide une hypothèse est formulée, la valeur de $\epsilon_{531 \text{ nm}}$ est la même que celle d'ERAPHOS. La titration d'ERAPHOS acide qui absorbe à 559 nm en solution n'est pas parfaite. Sur la figure 26 B il est constaté qu'à partir de 0,75 équivalents de Pb²⁺ la longueur d'onde de 535 nm atteinte ne varie plus. Or un déplacement même minime de la longueur d'onde à chaque ajout de nitrate de plomb comme pour ERAPHOS devrait être observé. Ainsi, soit l'hypothèse de la similarité des coefficients d'extinction molaire entre ERAPHOS et ERAPHOS acide n'est pas correcte, soit les acides phosphoniques en solution peuvent être déprotonés au moins une fois et interagir avec les ions Pb²⁺. Cependant une fois immobilisés, la majorité des acides phosphoniques d'ERAPHOS acide devraient interagir avec la surface d'ITO, c'est pourquoi tester l'effet d'ajout de Pb²⁺ sur la molécule immobilisée peut être intéressant.

3- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO planes par ERAPHOS et ERAPHOS acide

a. Stabilité des électrodes

Plusieurs électrodes d'ITO planes sont modifiées par ERAPHOS et ERAPHOS acide selon la procédure habituelle. Une fois rincées, les électrodes sont plongées dans une solution tampon Hepes (45 mM, pH= 7 + KCl 0,32 M). La figure 27 A présente les CV obtenus pour les électrodes modifiées par ERAPHOS et ERAPHOS acide après 1h d'immersion dans la cellule électrochimique. On observe un comportement atypique comparé aux anthraquinones qui présentent habituellement une seule vague réversible (un transfert simultané à 2 e⁻).⁸ Sur la figure 27 A, pour le cas d'ERAPHOS acide (en noir) la présence d'une vague réversible avec un potentiel de pic $E_{red1} = -0,534$ V et $E_{ox1} = -0,330$ V et une vague irréversible avec $E_{ox2} = -0,010$ V sont constatés. Pour ERAPHOS (en bleu), le même comportement est observé mais avec une intensité de courant faradique beaucoup plus faible.

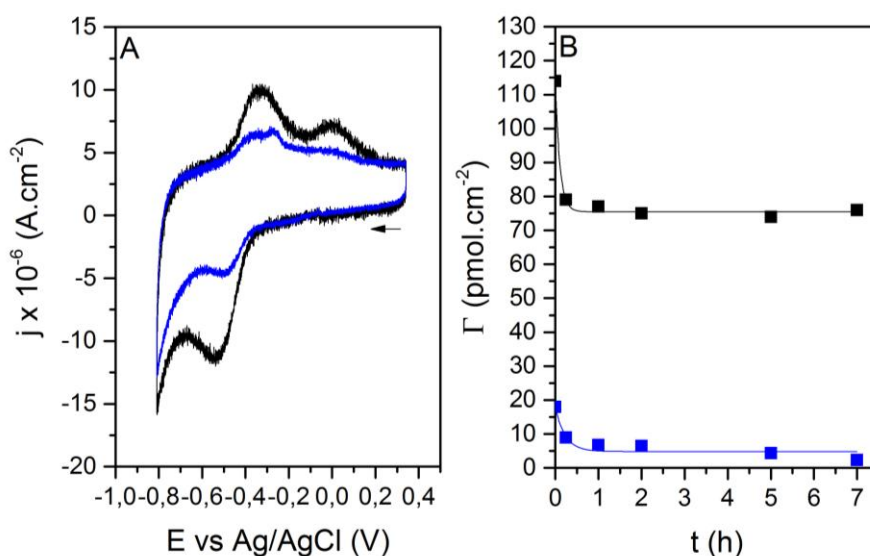


Figure 27 : A : CV des électrodes d'ITO planes fonctionnalisées par ERAPHOS (bleu) et ERAPHOS acide (noir) après 1h d'immersion dans la cellule d'électrochimie. Tampon hepes (45 mM, pH= 7 +KCl 0,32 M) et $v= 0,1$ V.s⁻¹ B : Cinétique de désorption des électrodes d'ITO planes modifiées par ERAPHOS (bleu) et ERAPHOS acide (noir). Les courbes (—) et (—) sont les ajustements des données expérimentales des cinétiques de désorption selon une équation monoexponentielle décroissante.

La figure 27 B, présente la cinétique de désorption des deux espèces. Comme dans le chapitre 2, la concentration surfacique d'ERAPHOS acide tend vers une fraction stable ($\Gamma_{\chi} = 75$ pmol.cm⁻²) au bout d'une heure d'immersion dans la cellule électrochimique. La molécule semble donc se chimisorber sur l'ITO. La valeur obtenue est identique à celle du FMN ($\Gamma_{\chi} = 76$ pmol.cm⁻²) mais plus faible que pour le ferrocényle éthyl-phosphonate ($\Gamma_{\chi} = 130$ pmol.cm⁻²). Des concentrations surfaciques beaucoup plus faibles sont obtenues pour ERAPHOS (ester phosphoniques), sa fraction stable présente un $\Gamma_{\chi} = 2,5$ pmol.cm⁻². L'unique différence entre ERAPHOS et ERAPHOS acide est la déprotection des esters phosphoniques en acides phosphoniques. Dans la littérature il est possible d'immobiliser des esters d'acides

phosphoniques sur des surfaces d'oxydes métalliques en milieu organique.^{17,18} Cependant, dans nos conditions (c'est-à-dire en milieu aqueux), les acides phosphoniques semblent plus réactifs vis-à-vis de la surface que les esters phosphoniques, puisque sur le même temps d'adsorption passive une quantité nettement moindre de molécules ERAPHOS s'adsorbent sur la surface. L'acide phosphonique semble jouer un rôle important pour immobiliser la molécule ERAPHOS acide sur la surface dans nos conditions.

b. Effet du pH

Dans la mesure où le transfert d'électron est couplé à un transfert de proton dans le cas des AQ, le potentiel de réduction devrait dépendre du pH. Nous avons réalisé une étude préliminaire pour vérifier ce point et choisir le pH optimum pour nos études, sachant que ces électrodes d'oxydes métalliques ne peuvent être utilisées à des potentiels inférieurs à -950 mV, car au-delà un noircissement de l'ITO est observé. Ainsi, plusieurs électrodes d'ITO planes sont modifiées par ERAPHOS acide puis une fois rincées les électrodes sont plongées dans une solution contenant un mélange de tampon (Hepes, TABS, Mes et acide acétique 30 mM chacun + KCl 0,32 mM).

D'après la figure 28, quel que soit le pH les CV obtenus présentent la même allure, à savoir une vague de réduction et deux vagues d'oxydation.

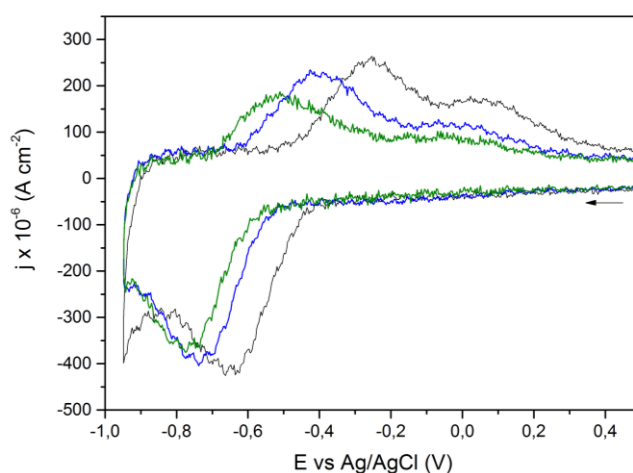


Figure 28 : Haut : Réduction d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO plane en fonction du pH. pH= 4,1 (noir), pH = 6,0 (bleu) et pH= 7,1 (vert). La solution électrochimique est un mélange de tampon (Hepes, TABS, Mes et acide acétique 30 mM chacun + KCl 320 mM) et $v = 2 \text{ V.s}^{-1}$.

Le pH présente un léger effet sur la vague réversible (déplacement vers des potentiels plus négatifs), ce qui signifie que des protons sont associés à cette étape. L'apparition de la seconde vague d'oxydation ne semble pas être significativement sensible à un effet de pH dans la gamme de $4 < \text{pH} < 7$. Pour la suite des expériences les études de (spectro)électrochimie seront réalisées à pH= 6,5 afin d'avoir des CV dont la vague de réduction sera la mieux définie tout en restant le plus proche possible du pH neutre et sans dépasser -950 mV.

4- Fonctionnalisation des électrodes d'ITO-GLAD par ERAPHOS acide

Dans un premier temps, nous souhaitons comprendre ce comportement atypique obtenu, c'est-à-dire une vague réversible et une vague irréversible en oxydation. Ainsi des électrodes d'ITO tridimensionnelles mésoporeuses nanostructurées modifiées par ERAPHOS acide ont été étudiées afin d'extraire des informations additionnelles grâce au couplage de l'électrochimie avec la spectroscopie UV-vis.

a. Caractérisation UV-vis de l'électrode d'ITO-GLAD modifiée par ERAPHOS acide

Dans un premier temps, nous avons vérifié si la valeur d'absorption de l'espèce immobilisée est similaire à celle en solution (559 nm cf. figure 26). D'après la figure 29 A, le spectre UV-vis de l'électrode modifiée par ERAPHOS acide présente une variation d'absorbance de 0,11 comparé à l'électrode nue. Il est donc possible de discerner ERAPHOS acide immobilisée sur la surface à partir du spectre UV-vis.

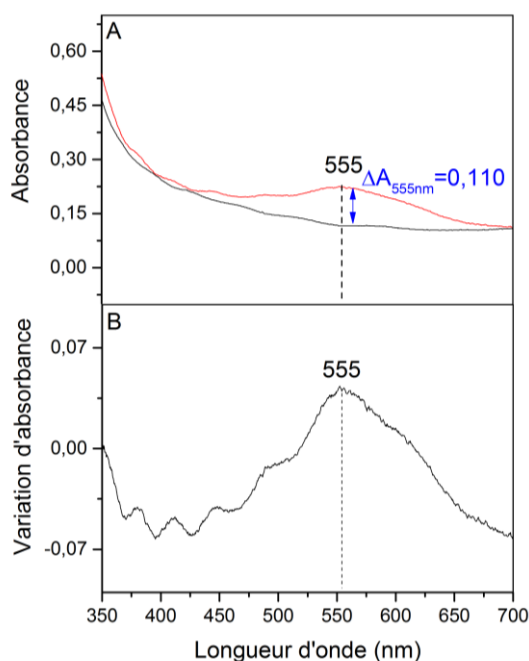


Figure 29 : A : Spectres UV-vis de l'électrode d'ITO-GLAD (100 sccm) nue (—) et modifiée par ERAPHOS acide (—) B : Différence entre les spectres de l'électrode d'ITO-GLAD nue et l'ITO-GLAD modifiée par ERAPHOS acide immédiatement après immersion dans la cellule de spectroélectrochimie.

La figure 29 B représente la différence entre les spectres UV-vis de l'électrode d'ITO-GLAD nue et modifiée par ERAPHOS acide. L'espèce oxydée immobilisée absorbe à 555 nm tandis que l'espèce en solution absorbe à 559 nm. La différence de quelques nm est probablement due à la contribution de l'ITO lors de la soustraction entre les spectres. De plus les oscillations le long des spectres des électrodes d'ITO sont dues à des interférences entre la lumière

incidente et la couche mince transparente possédant une épaisseur du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente.¹⁹ L'intensité et la période de ces franges d'interférences dépendent de la longueur d'onde, de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des milieux.²⁰

b. Electrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD

Après fonctionnalisation de l'électrode d'ITO-GLAD par ERAPHOS acide puis rinçage 15 min dans l'eau ultra pure et 15 min dans le tampon Mes, l'électrode est plongée dans la cellule de spectroélectrochimie contenant du tampon Mes (50 mM pH= 6,5 + KCl 0,32 M).

Sur la figure 30 est représenté le CV d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD (100 sccm) à faible vitesse de balayage ($0,05 \text{ V.s}^{-1}$). La présence d'une vague réversible avec un potentiel de pic $E_{\text{red1}} = -0,67 \text{ V}$ et $E_{\text{ox1}} = -0,55 \text{ V}$ (soit $\Delta E_{\text{ox1/red1}} = -0,12 \text{ V}$) et d'une vague irréversible avec $E_{\text{ox2}} = -0,16 \text{ V}$ sont observées. Le CV semble indiquer la présence d'une forme oxydée (Ox 1) mais de deux formes réduites (Red 1 et Red 2).

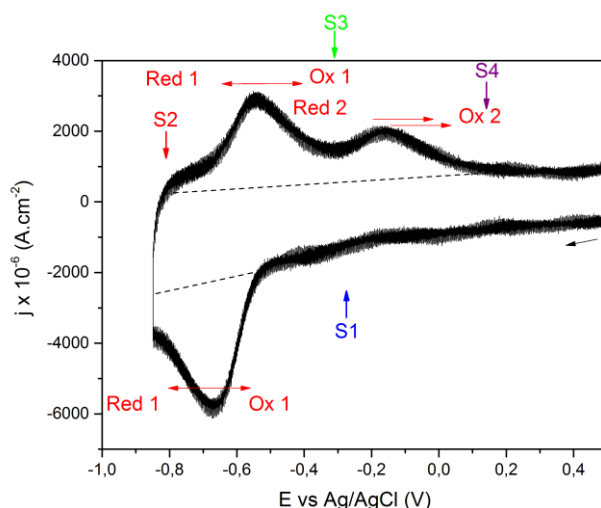


Figure 30 : CV de la molécule ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD immergée dans une solution tampon de Mes (50 mM, pH= 6,5 + KCl 0,32 M). Les flèches de couleurs représentent à quel moment du CV les spectres UV-vis ont été enregistrés et les pointillés représentent la ligne de base pour la soustraction du courant capacitif de l'électrode d'ITO. $v=0,05 \text{ V.s}^{-1}$

Les intégrations des pics d'oxydation et de réduction correspondant à l'intégration des pics soustraits du courant capacitif (correspondant au CV de la figure 30) sont données dans le tableau 19.

Tableau 19 : Valeurs des intégrations de charges des pics de réduction et d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage.

$v \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$	Q_{red}	$Q_{\text{Ox1} + \text{Ox2}}$
0,05	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$

L'intégration de charges des vagues d'oxydation $Q_{Ox1 + Ox2}$ est de même ordre de grandeur que l'intégration de charge du pic de réduction Q_{red} . Cela indique que le nombre de charges entre le pic de réduction et les vagues d'oxydation est identique. En considérant un transfert à $2 e^-$, l'intégration du pic de réduction donne une concentration surfacique $\gamma = 3\,700 \text{ pmol.cm}^{-2}$. Cette concentration surfacique divisée par l'augmentation de surface donne un $\Gamma = 62 \text{ pmol.cm}^{-2}$, valeur similaire à celle obtenue pour le FMN ($\Gamma = 76 \text{ pmol.cm}^{-2}$) immobilisé sur des électrodes d'ITO planes.

Le comportement électrochimique obtenu s'approche du schéma carré représenté schéma 26.

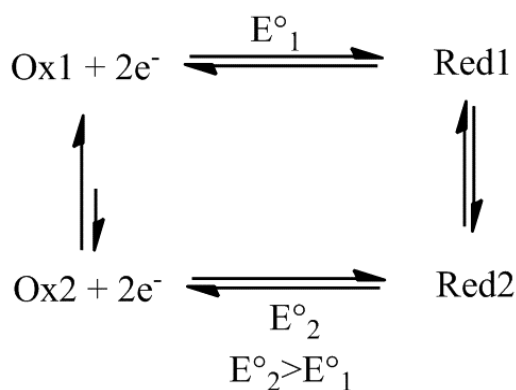


Schéma 26 : Mécanisme type EC

Dans ce schéma carré une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique. L'espèce réduite (Red 1) est formée après la réduction de la forme oxydée d'ERAPHOS acide (Ox 1). Cette espèce semble évoluée vers une deuxième espèce Red 2 stable. Lors du processus électrochimique on n'observe pas d'espèce Ox 2, ce qui traduit une transformation de Ox 2 en Ox 1.

c. Spectroélectrochimie d'ERAPHOS acide immobilisée sur des électrodes d'ITO-GLAD

i. Identification des longueurs d'ondes d'analyse

Pour mieux comprendre le mécanisme électrochimique d'ERAPHOS acide immobilisée sur de l'ITO, nous avons cherché à déterminer s'il est possible de distinguer les différentes formes redox par spectroscopie d'absorption UV-vis. Pour cela, des spectres UV-vis globaux ont été enregistrés à des potentiels clés du CV présentés par les flèches figure 30 p 108. Au total, quatre spectres sont enregistrés :

- S1 à $-0,3 \text{ V}$ dans le sens de la réduction, qui correspond au spectre de l'espèce Ox1

- S2 à $-0,8$ V, où toutes les molécules sont réduites, qui correspond au spectre au des espèces (Red 1 + Red 2)
- S3 à $-0,3$ V entre les deux vagues d'oxydation, qui correspond au spectre mixte (Ox 1 + Red 2)
- S4 à $0,3$ V après la deuxième vague d'oxydation, qui correspond au spectre des espèces (Ox 1 + Ox 2)

Ensuite ces spectres sont soustraits afin d'extraire au mieux les caractéristiques des espèces Ox 1, Ox 2, Red 1 et Red 2 (figure 31) et éliminer la contribution de l'ITO. Cette démarche a pour objectif de déterminer le maximum de spectres différents pour suivre les transitions redox Ox 1/Red 1 et Ox 2/Red 2 et trouver les longueurs d'ondes où les autres espèces n'interfèrent pas avec celles que l'on souhaite suivre. Aucune différence entre l'espèce Ox 2 et les autres espèces n'est constatée car elle se transforme rapidement en l'espèce Ox 1. Ainsi, pour la suite nous nous référerons qu'à la forme oxydée Ox 1. Les soustractions des spectres UV-vis réalisées sont :

- S4 – S1(non représenté figure 31) ne présente pas de différence notablement entre Ox 1 et Ox 2 cela confirme la transformation rapide de Ox 2 en Ox 1.
- S2 – S3 mettant en évidence un pic à 403 nm, caractérisant la transition Red 1/Ox1.
- S3 – S4 mettant en évidence un pic à 486 nm, caractérisant la transition Red 2/Ox1.
- S1 – S2 mettant en évidence un pic à 567 nm, caractérisant la transition Ox 1/ (Red1 + Red 2).

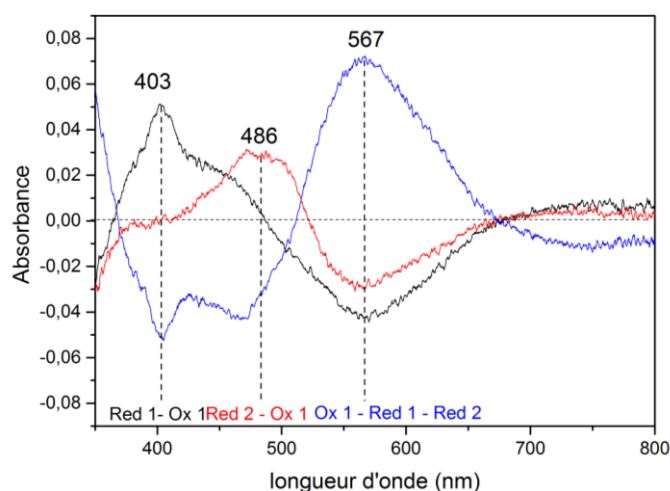


Figure 31 : Différences des spectres UV-vis S1 – S2 (bleu), S3 – S4 (rouge) et S2 – S3 (noir) obtenus par soustraction des spectres globaux mesurés à un potentiel donné au cours du CV de la figure 1.

A partir de ces observations un suivi sélectif en spectroélectrochimie par sélection adéquate des longueurs d'onde est réalisé.

ii. Analyses et interprétation des résultats

Les longueurs d'ondes déterminées sont à 403, 486 et 567 nm, leurs variations vont être suivies simultanément à la mesure du CV.

La figure 32 A, représente le CV obtenu à $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ et la figure 32 B, représente le CVA enregistré simultanément à 567 nm.

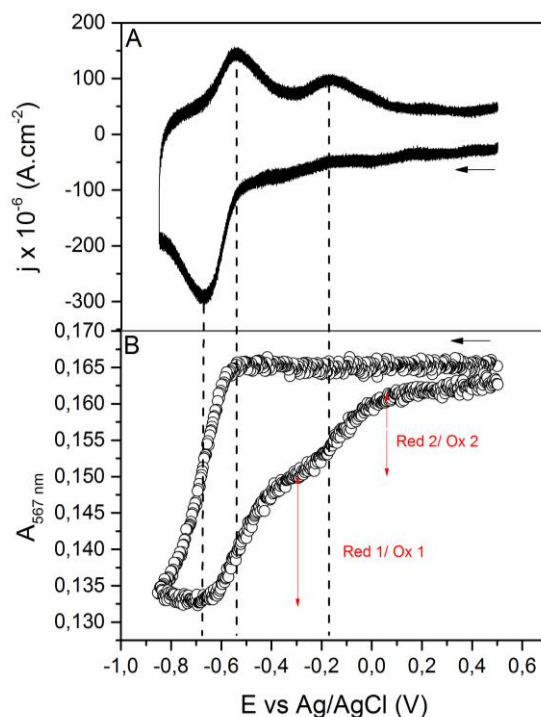


Figure 32 : A : CV d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD B : Voltabsorptogramme (CVA) à 567 nm mesuré simultanément au CV. $v = 0,05 \text{ V.s}^{-1}$.

On observe que lorsque le potentiel va dans le sens de la réduction, l'absorbance à 567 nm commence à diminuer à partir de $E = -550 \text{ mV}$. Lorsque la réduction de Ox 1 est terminée, l'absorbance est au minimum et ne varie plus donnant un plateau. Ce plateau signifie que 100 % de l'espèce adsorbée est réduite. Ensuite, lorsque ERAPHOS acide commence à être réoxydée vers $E = -600 \text{ mV}$, on observe deux augmentations successives de l'absorbance correspondant aux deux transitions Red 1/ Ox 1 et Red 2/ Ox 1.

La concentration surfacique peut également être calculée à partir du CVA, en supposant que la valeur du coefficient d'extinction molaire obtenu en solution $\epsilon_{567 \text{ nm}} \approx \Delta\epsilon_{567 \text{ nm}} \approx 6\,000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. En appliquant la loi de Beer Lambert la valeur de la concentration surfacique calculée est alors $\gamma = 4\,800 \text{ pmol.cm}^{-2}$. Cette valeur est similaire à celle calculée par électrochimie ($\sim 3\,700 \text{ pmol.cm}^{-2}$), ce qui signifie qu'il y a bien un échange à 2 électrons pour la molécule immobilisée. Le décalage d'absorbance sur le retour indique qu'il y a une perte de la molécule immobilisée entre le début de la mesure et la fin. Cette perte correspond à environ 10 % indique que le processus n'est pas totalement réversible et peut s'expliquer soit par une désorption ou destruction de la molécule au cours des mesures, soit par la formation d'une nouvelle espèce.

A partir du CVA à 567 nm présenté figure 32, une estimation des pourcentages des espèces réduites Red 1 et Red 2 peut aussi être faite. Comme on considère que 100 % de l'espèce qui absorbe à 567 nm se transforme les variations d'absorbance à 567 nm qui correspondent aux pourcentages de l'espèce Red 1 et Red 2 d'ERAPHOS acide immobilisée sont estimés respectivement à 59 et 41 %. Les concentrations surfaciques déterminées à partir de ces pourcentages et $\varepsilon_{567\text{nm}} = 6\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ sont $\gamma_{\text{Red1}} = 2\,830\text{ pmol}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $\gamma_{\text{Red 2}} = 1\,970\text{ pmol}\cdot\text{cm}^{-2}$.

De la même manière que précédemment, les CVA des espèces réduites Red 1 et Red 2 enregistrés aux longueurs d'onde 403 et 486 nm sont comparés avec le CV mesuré simultanément (figure 33).

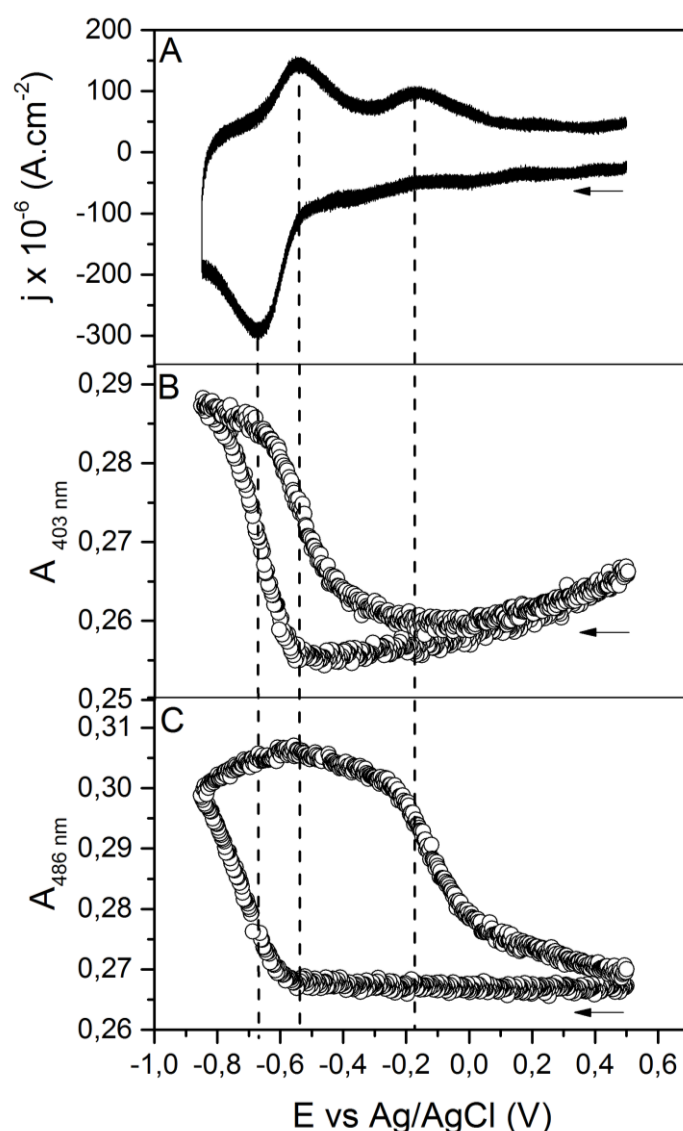


Figure 33 : A : CV d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD Voltabsorptogramme (CVA) B : à 403 nm et C : à 486 nm, mesurés simultanément au CV. $v = 0,05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

La variation d'absorbance ne varie pas jusqu'à $-0,6$ V aussi bien à 403 nm (caractéristique de Red 1) qu'à 486 nm (caractéristique de Red 2). Dès que l'espèce Ox 1 commence à être réduite, ces absorbances augmentent progressivement jusqu'à $-0,8$ V.

Dans le sens retour, une légère diminution de $A_{403\text{nm}}$ est observée entre $-0,85$ et $-0,7$ V qui corrèle avec une augmentation de $A_{486\text{nm}}$. Cette observation signifie que l'espèce Red 2 est formée à partir de Red 1. Red 1 est ensuite réoxydée à partir de $-0,7$ V sous forme Ox 1, ce qui corrèle avec une chute de l'absorbance à 403 nm alors que Red 2 se réoxyde à partir de $-0,2$ V (diminution de l'absorbance à 486 nm). L'absorbance à 403 nm n'est pas stable dans la zone de $0,5$ et $-0,1$ V sans pour autant observé un processus, ceci est dû à la contribution de l'ITO dans le domaine UV.

A partir des estimations des concentrations surfaciques $\gamma_{\text{Red 1}}$ et $\gamma_{\text{Red 2}}$ et de leur variation d'absorbance obtenues sur les CVA à 403 et 486 nm, les $\Delta\epsilon$ correspondant peuvent être estimés également en sachant qu'à 403 nm il y a une contribution de l'ITO. Les valeurs déterminées sont différentes, $\Delta\epsilon_{403\text{nm}} = 8\,500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $\Delta\epsilon_{486\text{nm}} = 14\,700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

- d. Effet de la vitesse de balayage sur le comportement d'ERAPHOS
acide immobilisée sur ITO-GLAD

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la vitesse de balayage afin de caractériser Red 2 (figure 34). Pour cela un CV a été mesuré à plus grande vitesse de balayage ($0,5 \text{ V.s}^{-1}$).

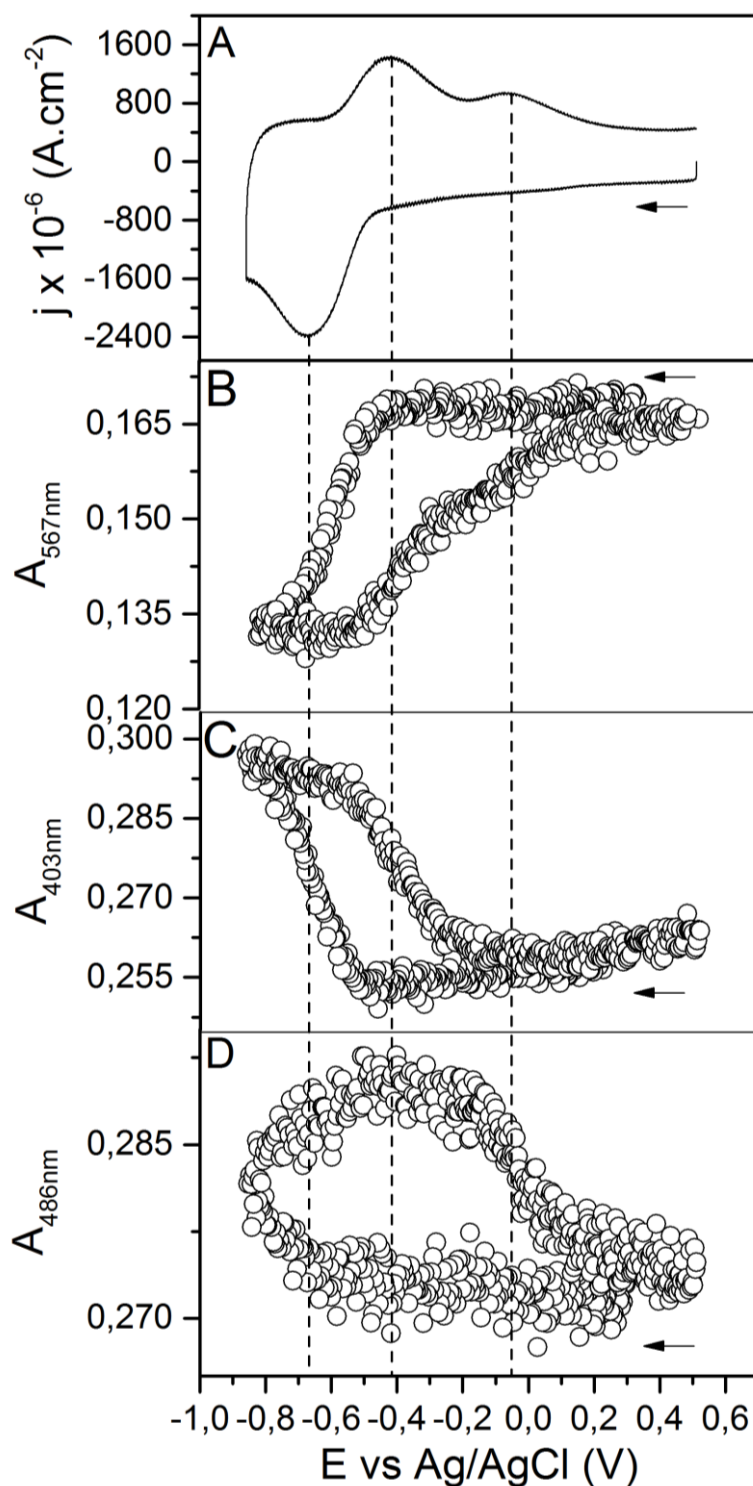


Figure 34 : A : CV d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD Voltabsorptogramme (CVA) à B : 567 nm C : 403 nm et D : à 486 nm, mesurés simultanément au CV. $v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$.

Le but de l'augmentation de la vitesse de balayage est d'essayer d'obtenir un système plus réversible. De la même manière que précédemment le CV est comparé aux CVA enregistrés aux différentes longueurs d'ondes.

S'il l'on prête attention aux variations d'absorbance obtenues à $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ comparé à $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ (tableau 20), il est constaté que les variations d'absorbance à $A_{567 \text{ nm}}$ sont très proches (les γ également) ce qui indique que la même quantité de molécule est réduite. Par contre pour les variations d'absorbance à $A_{403 \text{ nm}}$ et à $A_{486 \text{ nm}}$ présentent des différences. En effet, $\Delta A_{403 \text{ nm}}$ augmente quand la vitesse de balayage augmente alors que $\Delta A_{486 \text{ nm}}$ diminue. Cela est également visible avec les γ calculées à partir des $\Delta \epsilon$ estimés précédemment (tableau 20). Lorsque la vitesse de balayage augmente moins d'espèce Red 2 est formée sur cette échelle de temps. Ainsi, la seconde vague d'oxydation semble issue de la transformation rapide de Red 1 en une autre espèce Red 2.

Tableau 20 : Valeur des variations d'absorbances à 567, 403 et 486 nm en fonction de la vitesse de balayage et de leurs concentrations surfaciques correspondantes.

$v \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$	$\Delta A_{567\text{nm}}$	$\Delta A_{403\text{nm}}$	$\Delta A_{486\text{nm}}$	$\gamma_{567\text{nm}}$ (pmol.cm^{-2})	$\gamma_{403\text{nm}}$ (pmol.cm^{-2})	$\gamma_{486\text{nm}}$ (pmol.cm^{-2})
0,05	0,029	0,024	0,029	4 800	2 830	1 970
0,5	0,031	0,030	0,014	5 160	3 540	920

Nous avons également essayé d'aller à des vitesses plus rapides (jusqu'à 2 V.s^{-1}) mais nous observions toujours les deux espèces Red 1 et Red 2.

Nous avons noté qu'à $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ l'intégralité de la molécule n'était pas réoxydée (10 % perte p 110) Afin de mieux comprendre ce mécanisme d'oxydoréduction, nous nous sommes intéressés aux spectres UV-vis d'ERAPHOS acide immobilisée sur ITO-GLAD avant et après un CV à basse vitesse (figure 35).

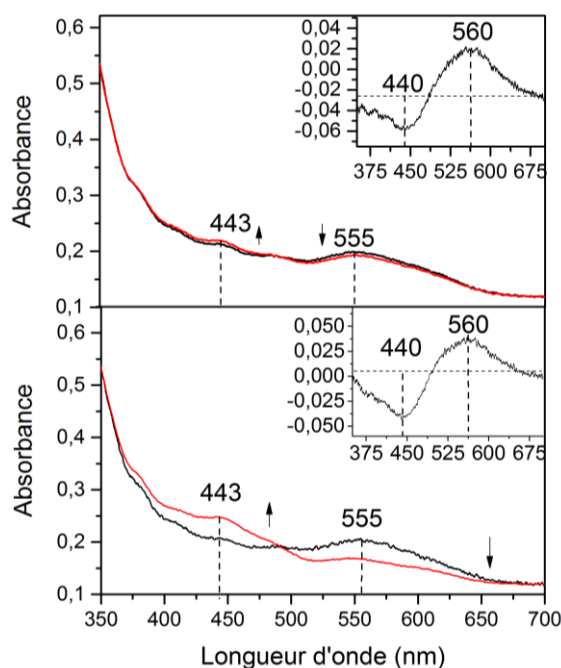


Figure 35 : Haut : Spectre d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD avant (noir) et après (rouge) une mesure à $0,05 \text{ V.s}^{-1}$. L'encart représente la différence entre les spectres avant et après la mesure. Bas : Spectre d'ERAPHOS acide immobilisée sur une électrode d'ITO-GLAD en début (noir) et fin (rouge) de l'expérience de spectroélectrochimie. L'encart représente la différence entre les spectres en début et fin d'expérience.

D'après la figure 35 (haut), une diminution de l'absorbance à 555 nm et une augmentation à 443 nm entre le spectre enregistré avant et après un CV réalisé à très basse vitesse ($0,05 \text{ V.s}^{-1}$). L'effet est encore plus marqué entre le début et la fin des expériences de spectroélectrochimie qui correspond à une vingtaine de mesures (figure 35 bas). La différence entre le spectre rouge et noir est représentée dans l'encart, où le pic d'absorbance à 560 nm correspond à l'espèce Ox 1. En revanche, la variation d'absorbance à 440 nm ne semble correspondre à aucune espèce déjà décrite, et pourrait correspondre à une transformation de Red 2 en une nouvelle espèce.

Aussi, au fur et à mesure de la réduction et de l'oxydation les spectres UV-vis montrent qu'il y a une fraction de molécules qui n'est pas réoxydée. Cette espèce qui absorbe à 440 nm ne semble pas avoir de propriétés redox dans la fenêtre de potentiel étudiée. D'ailleurs plus on fait de voltamogrammes plus l'absorbance à 440 nm augmente au détriment de l'espèce qui absorbe à 555 nm. Ainsi, ce phénomène observé est en faveur d'un processus non réversible, c'est-à-dire la formation d'une nouvelle espèce formée à partir de l'espèce Red 2.

5- Hypothèse de mécanisme

A partir du premier mécanisme établi grâce à la littérature^{21,22} et l'observation de l'activité par spectroscopie UV-vis de l'espèce oxydée à différents instants clés (avant/ après mesure à

basse vitesse et en début et fin d'expérimentations) il semble qu'une espèce A se forme de façon irréversible à partir de l'espèce Red 2 (schéma 27).

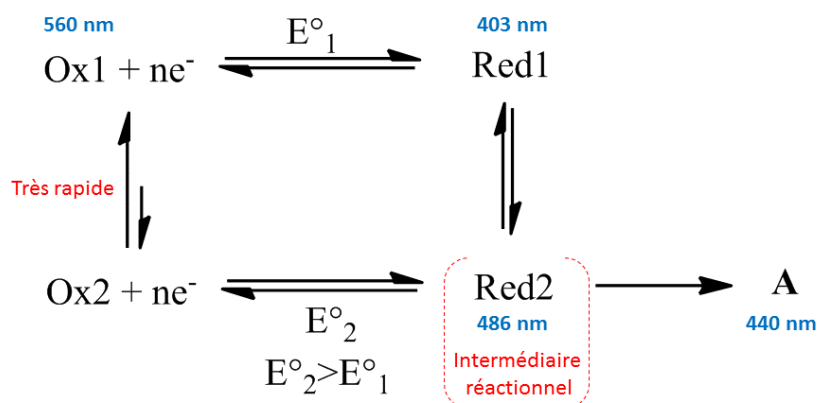


Schéma 27 : Mécanisme type EC proposé avec une espèce formée qui disparaît au cours du temps.

L'intermédiaire Red 2 semble avoir deux chemins réactionnels possibles :

- Le premier est sa réoxydation sous forme Ox 2.
- Le second chemin possible est que la forme réduite Red 2 réagit avec elle-même ou avec des espèces présentes en solution, donnant un composé A qui absorbe à 440 nm. Cette espèce A, semble engendrer une « fuite » au sein du mécanisme proposé précédemment (cf. schéma 27).

6- Etude en solution d'ERAPHOS

a. Electrochimie d'ERAPHOS en solution

A présent, les études sont faites en solution avec comme électrode de travail une électrode de carbone vitreux. Le carbone vitreux permet de travailler sur des gammes de potentiels plus grandes et le transfert électronique est plus rapide que sur ITO. Les études en solution seront menées avec la molécule ERAPHOS afin de conserver le maximum de composé ERAPHOS acide qui est disponible en faible quantité et qui est préférentiellement conservée pour les expériences de fonctionnalisation d'ITO.

Comme il a été constaté précédemment que la forme Red 2 semble se former de manière plus lente que la forme Red 1, nous avons réalisé deux types de mesures représentés figure 36 :

- En noir, ce sont les mesures des CV enregistrés en réduction en partant de la valeur de potentiel de 0,5 V ($0,5 \text{ V} \rightarrow -0,8 \text{ V} \rightarrow 0,5 \text{ V}$).
- En rouge, des CV enregistrés après électrolyses à $-0,8 \text{ V}$ pendant 5s pour accumuler la forme réduite à l'électrode avant la mesure du CV ($-0,8 \text{ V} \rightarrow 0,5 \text{ V} \rightarrow -0,85 \text{ V}$).

Les conditions électrochimiques sont les mêmes que celles utilisées pour ERAPHOS acide immobilisée, c'est-à-dire tampon Mes (45 mM, pH= 6,5 + KCl 0,32 M).

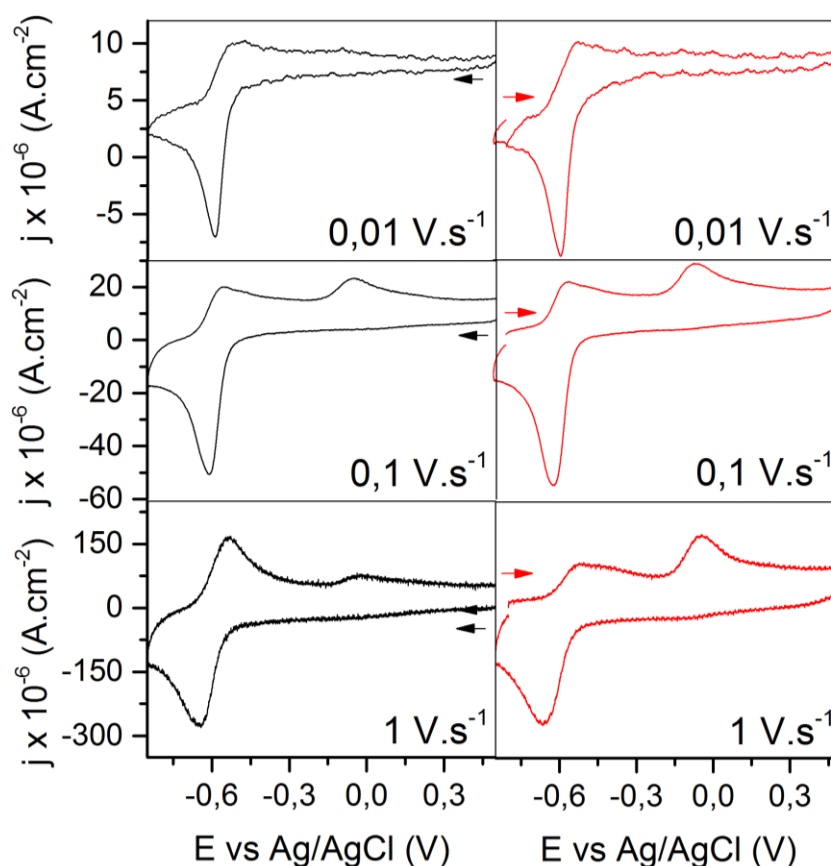


Figure 36 : CV enregistré en réduction (noir) et CV en oxydation après microélectrolyse de 5s à $-0,8$ V (rouge) d'ERAPHOS en solution en fonction de la vitesse de balayage. $v = 0,01$ (haut), $0,1$ (milieu) et 1 V.s^{-1} (bas). Les flèches rouges indiquent le sens cathodique et les flèches noires le sens anodique.

En partant de la forme Ox 1 (CV noirs) à basse vitesse, le système semble moins réversible, moins d'espèce se réoxyde et la seconde vague d'oxydation est très difficile à discerner. Plus la vitesse augmente plus la réversibilité Red 1/ Ox 1 augmente.

Après microélectrolyse (CV rouges), à basse vitesse de balayage, le même phénomène que précédemment est observé c'est-à-dire que moins d'espèce se réoxyde. Plus la vitesse de balayage est augmentée plus l'intégrité du pic d'oxydation se retrouve pour l'espèce Red 2. Ainsi l'espèce Red 2 est accumulée à haute vitesse de balayage pour autant on n'observe toujours pas de réversibilité de ce second pic d'oxydation.

Ainsi, à haute vitesse de balayage, la microélectrolyse fige l'évolution du système (réaction chimique) pour favoriser la formation de l'espèce Red 2 au voisinage de l'électrode. Cette expérience traduit la réversibilité de la transformation de Red 1 en Red 2 et l'irréversibilité du processus redox à de faibles vitesses de balayage. Cependant, elle est à renouveler sur des électrodes d'ITO-GLAD modifiées par ERAPHOS acide afin d'explorer la possibilité de déterminer l'intermédiaire Red 2 par spectroscopie UV-vis. Dans un premier temps il faut s'assurer que ce comportement n'est pas dû à des paramètres externes à la molécule telle que l'interaction avec les cations.

b. Etude de la présence de cations K^+ en solution

Dans la littérature il est mentionné que les dérivés d'anthraquinones peuvent avoir de l'affinité pour des cations notamment lorsqu'elles sont modifiées par des macrocycles tel qu'un éther couronne. L'interaction cations-AQ peut alors modifier le comportement électrochimique de la molécule.^{5,23} Afin de constater les effets potentiels d'ions K^+ , une étude en solution d'ERAPHOS a été menée par voltamétrie cyclique en présence et en absence de KCl dans la cellule électrochimique (figure 37).

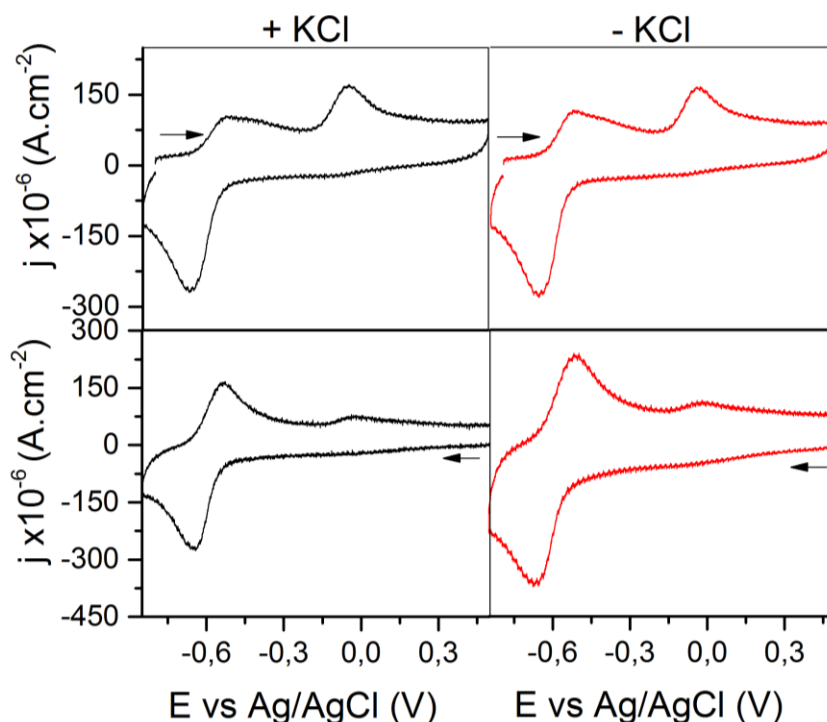


Figure 37: CV enregistrés en oxydation après microélectrolyse de 5s à $-0,8 \text{ V}$ d'oxydation (en haut) et CV e en réduction (en bas) d'ERAPHOS en solution ($100 \mu\text{M}$) dans du tampon Mes 50 mM , $\text{pH} = 6,5$ en présence (gauche) et en absence (droite) d'ions KCl. $v = 1 \text{ V.s}^{-1}$

D'après la figure 37, il est clairement observé que la présence d'ions K^+ dans la solution tampon n'affecte pas l'allure des CV quel que soit le sens de la voltamétrie cyclique (anodique ou cathodique). Les deux pics d'oxydation et le pic de réduction sont également observables pour ERAPHOS dans le sens cathodique et anodique. Ce n'est pas la présence d'ions K^+ qui est la source de ce comportement électrochimique.

A l'issu de cette expérience, il semblerait que ce ne soit pas la présence du cryptand qui est à l'origine du comportement électrochimique inhabituel observé.

7- Etudes comparées de dérivés diaminoanthraquinones (dAAQ) en solution

Les diaminoanthraquinones (dAAQ) qui présentent deux groupements amines sur les cycles adjacents au cycle central sont étudiés (schéma 28). Le schéma ci-dessous présente les composés obtenus à différentes étapes de la synthèse d'ERAPHOS acide.¹⁶

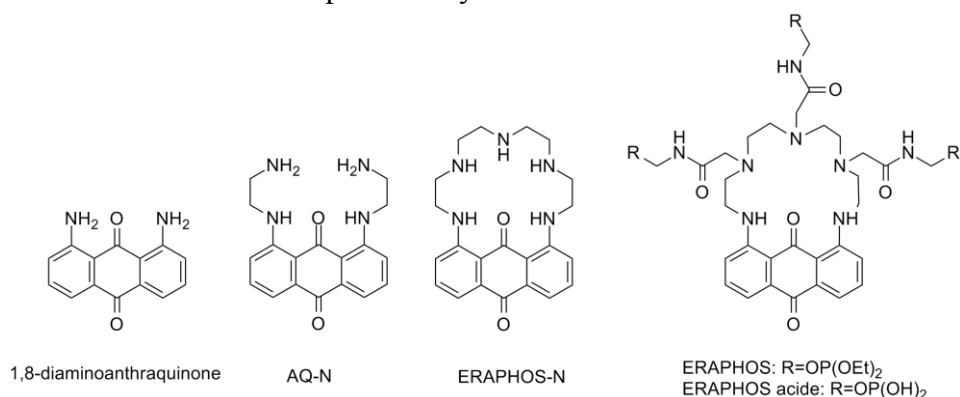


Schéma 28 : Dérivés dAAQ respectivement de gauche à droite les molécules la 1,8-diaminoanthraquinone, l'AQ-N, ERAPHOS-N puis ERAPHOS et ERAPHOS acide.

Les anthraquinones ne sont pas facilement solubles en milieu aqueux, ainsi les composés sont préalablement dilués dans une solution concentrée de DMF puis ajoutés en faible quantité à la solution tampon. Le pourcentage de DMF n'excède pas 10 % comparé au volume total considéré en solution tampon, la proportion de solvant organique est donc négligeable lors des expériences présentées ci-dessous.

a. Electrochimie en solution

Pour une meilleure clarté, seul les CV de la 1,8-diaminoanthraquinone sont représentés figure 38.

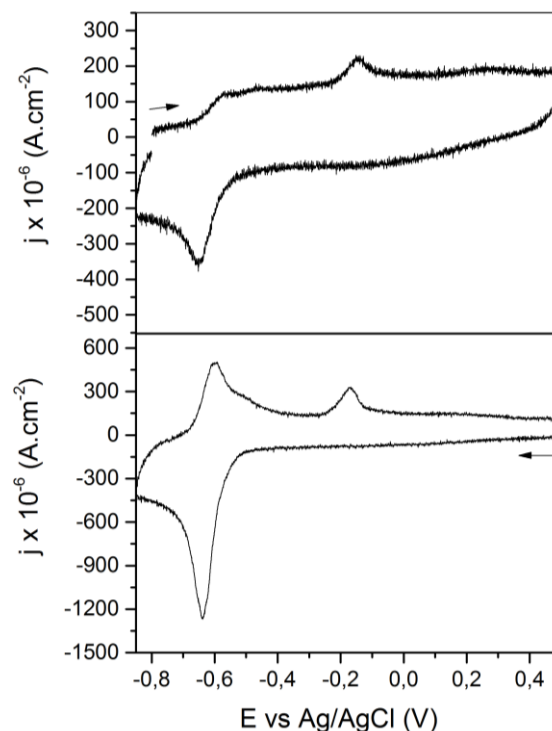


Figure 38 : CV enregistrés en oxydation par microélectrolyses de 5 s à $-0,8$ V (en haut) et en réduction (en bas) de la 1,8 diaminoanthraquinone en solution ($100\text{ }\mu\text{M}$ dans le tampon dans tampon Mes 50 mM $\text{pH}=6,5$ et $+ \text{KCl } 320\text{ mM}$). La vitesse de balayage est $v=1\text{ V.s}^{-1}$ et l'électrode de travail est du carbone vitreux.

D'après la figure 38 (haut) après microélectrolyse à grande vitesse de balayage (1 V.s^{-1}), la sonde 1,8 diaminoanthraquinone présente le même comportement que celui observé en solution pour ERAPHOS. La formation de l'espèce Red 2 est favorisée mais elle présente un pic de faible intensité qui traduit une instabilité de la forme réduite comparé à ERAPHOS.

En partant de l'espèce Ox 1 (figure 38 bas), la 1,8 dAAQ présente une vague de réduction et deux vagues d'oxydation comme pour ERAPHOS en solution à la même vitesse de balayage. L'allure fine de la vague de réduction laisse penser que la molécule a tendance à s'adsorber sur la surface.

Les dérivés dAAQ, AQ-N, ERAPHOS-N et ERAPHOS présentent le même comportement que ceux décrits ci-dessus. C'est bien la fonction dAAQ (les deux groupements amines adjacents au cycle central) qui semble jouer un rôle dans le comportement électrochimique inhabituel observé.

Pour confirmer les résultats obtenus par spectroélectrochimie qui semble indiquer un transfert simultané à 2 e^- , nous avons comparé le CV d'ERAPHOS à une AQ, la 2-anthraquinone sulfonate (AQ-SO_4^{2-}) qui correspond à un système réversible à 2 e^- (traduit par 1 vague réversible en électrochimie).

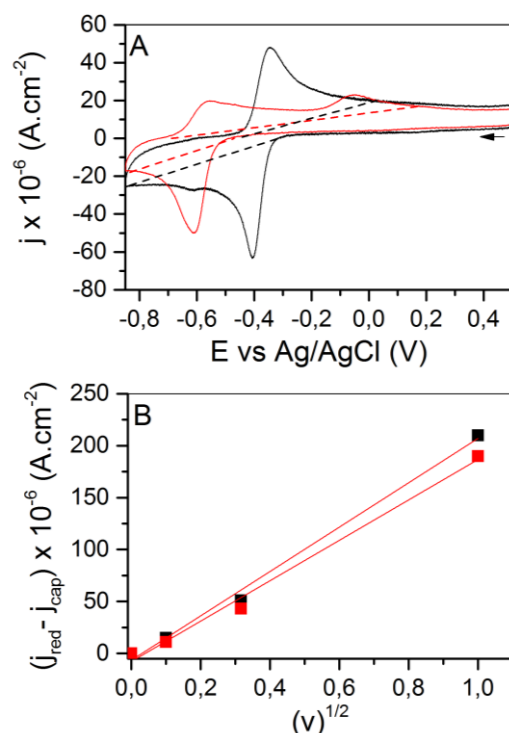


Figure 39: A : CV en solution des sondes AQ-SO₄²⁻ (noir) et ERAPHOS (rouge) en solution. Les lignes pointillées représentent le courant capacitif. B : $j_{\text{red}} - j_{\text{cap}}$ en fonction de la \sqrt{v} pour AQ-SO₄²⁻ (noir) et ERAPHOS (rouge). (—) et (—) sont les simulations linéaires des données expérimentales. Les solutions sont de concentration 100 μM diluée dans du tampon Mes (50 mM, pH= 6,5, +KCl 320 mM). La vitesse de balayage est $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$ et l'électrode de travail est du carbone vitreux.

La figure 39 B représente les courants faradiques de pic de réduction ($j_{\text{pic}} = j_{\text{red}} - j_{\text{cap}}$) relevés pour différentes vitesses de balayage en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, pour ERAPHOS et la 1-sulfonate anthraquinone (AQ-SO₄²⁻), qui sert ici de référence. Une simulation linéaire de ces résultats expérimentaux nous permet de calculer des pentes de $2,1 \times 10^{-4}$ et $1,9 \times 10^{-4} \text{ m.C}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{J}^{-1/2}$ pour AQ-SO₄²⁻ et ERAPHOS respectivement. Ce résultat signifie qu'en considérant un coefficient de diffusion proche entre ces deux molécules, la molécule ERAPHOS échange bien 2 électrons à l'électrode. Ceci confirme les résultats obtenus par spectroélectrochimie sur les électrodes mésoporeuses (ITO-GLAD).

b. Spectroélectrochimie en solution

Pour compléter les études par voltamétrie cyclique, des études de spectroélectrochimie en solution ont été menées.

Pour cela ERAPHOS est diluée à 100 μM dans une solution de tampon Mes (50 mM, pH= 6,5 et + KCl 320 mM). Afin d'adapter le système à la mesure spectroscopique, l'électrode de travail utilisée est une grille d'or. Une fois la cellule dégazée un potentiel réducteur est appliqué graduellement de -0,45 à -0,8 V (50mV toutes les 2 min).

A chaque changement de potentiel un spectre UV-vis de la molécule en solution est enregistré jusqu'à réduction complète de la molécule.

Sur la figure 40 sont représentés les spectres de la molécule avant et après électrolyse.

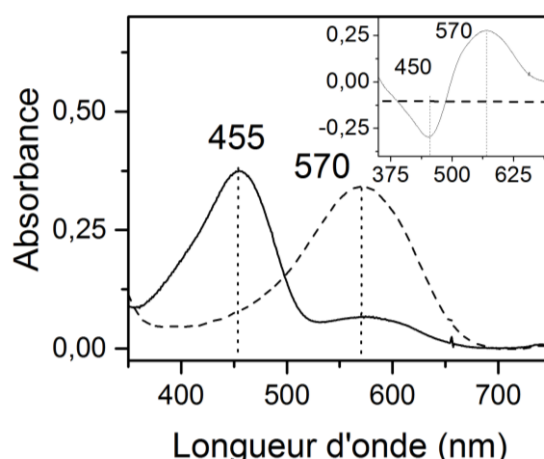


Figure 40: Spectres des espèces oxydées (- - -) et réduites (—) d'ERAPHOS en solution. L'encart correspond à la différence des spectres de la forme réduite et oxydée. L'espèce en solution est à une concentration de 100 μM dans Mes 50 mM pH 6,5 + KCl 320 mM. L'électrode de travail est une grille d'or.

Lorsque nous avons essayé de réoxyder (jusqu'à 500 mV) la molécule réduite en solution cela n'a pas été possible. La différence entre les spectres de l'espèce oxydée et réduite en solution est représentée dans l'encart et donne des valeurs proches (570 et 450 nm) de celles obtenues précédemment entre le début et la fin des mesures de spectroélectrochimie réalisées sur ITO-GLAD (555 et 443 nm, figure 29). En effet, la formation de la forme réduite A qui absorbe à 455 nm est un processus lent il faut donc attendre suffisamment longtemps pour qu'elle soit observée.

8- Conclusion

Grâce aux résultats expérimentaux obtenus, nous avons démontré l'intérêt de spectroélectrochimie sur des électrodes mésoporeuses car des informations supplémentaires sur des intermédiaires (Red 1 et Red 2) ont été obtenues par spectroscopie. Le processus de réduction apparaît irréversible sur des temps longs (cf. spectroélectrochimie en solution) et correspond à la réaction $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{A}$. Pour les études en voltamétrie cyclique, la résolution temporelle est améliorée ce qui met en évidence un schéma carré. Le couplage avec la spectroscopie UV-vis donne des informations sur les espèces Red 1 et Red 2.

Pour aller plus loin dans ces analyses, il serait intéressant d'essayer de caractériser l'espèce A (qui absorbe à 455 nm) par électrolyse d'une solution d'ERAPHOS et de trouver une méthode spectroscopique telle que l'IR pour la caractériser. Pour obtenir des données cinétiques sur le schéma carré proposé des simulations sont à réaliser. Il est possible d'envisager en complément de ces études et d'utiliser la chronoampérométrie couplées à la spectroscopie UV-vis pour former les différentes espèces.

Comme il a été mentionné au début de ce chapitre que la molécule est un cryptand du plomb, il serait également intéressant de tester des ajouts de plomb sur la molécule immobilisée sur des surfaces d'ITO-GLAD et de voir si la molécule est toujours efficace en tant que cryptand.

Références

1. Yakuphanoglu, F. & Senkal, B. F. A hybrid p-Si/poly(1,4-diaminoanthraquinone) photoconductive diode for optical sensor applications. *Synth. Met.* **159**, 311–314 (2009).
2. Wu, Q., Sun, Y., Bai, H. & Shi, G. High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11193–11198 (2011).
3. Ranyuk, E. *et al.* Rational design of aminoanthraquinones for colorimetric detection of heavy metal ions in aqueous solution. *Dalt. Trans.* **40**, 10491–10502 (2011).
4. Ghosh, K. & Kar, D. Anthraquinone coupled benzothiazole-based receptor for selective sensing of Cu²⁺. *J. Incl. Phenom. macrocyclic Chem.* **77**, 67–74 (2013).
5. Kim, Y. R. *et al.* Modulation of quinone PCET reaction by Ca²⁺ ion captured by calix[4]quinone in water. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18957–18967 (2013).
6. Sinclair, R. S. & McAlpine, E. The Visible Spectra of Some 1,4-Diaminoanthraquinone Disperse Dyes in Solvents and on Polymer Substrates. *J. Soc. Dye. Colour.* **91**, 399–405 (1975).
7. Gamage, R., Mcquillan, A. J. & Peake, B. M. Ultraviolet Visible and electron-paramagnetic resonance spectroelectrochemical studies of the reduction products of some anthraquinone sulfonates in aqueous-solutions. *J. Chem. Soc. Trans.* **87**, 3653–3660 (1991).
8. Jacq, J. Schema carre. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **29**, 149–180 (1971).
9. Batchelor-McAuley, C., Li, Q., Dapin, S. M. & Compton, R. G. Voltammetric Characterization of DNA Intercalators across the Full pH Range: Anthraquinone-2,6-disulfonate and Anthraquinone-2-sulfonate. *J. Phys. Chem. B* **114**, 4094–4100 (2010).
10. Guin, P. S., Das, S. & Mandal, P. C. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *Int. J. Electrochem.* **2011**, 1–22 (2011).
11. Zarzecznańska, D. *et al.* Synthesis, redox properties, and basicity of substituted 1-aminoanthraquinones: Spectroscopic, electrochemical, and computational studies in acetonitrile solutions. *Struct. Chem.* **25**, 625–634 (2014).
12. Li, Q., Batchelor-McAuley, C., Lawrence, N. S., Hartshorne, R. S. & Compton, R. G. Electrolyte tuning of electrode potentials: the one electron vs. two electron reduction of anthraquinone-2-sulfonate in aqueous media. *Chem. Commun.* **47**, 11426 (2011).
13. Kim, R. S. & Chung, T. D. The Electrochemical Reaction Mechanism and Applications of Quinones. *Bull. Korean Chem. Soc.* **35**, 3143–3155 (2014).

14. Batchelor-McAuley, C., Kozub, B. R., Menshukau, D. & Compton, R. G. Voltammetric Responses of Surface-Bound and Solution-Phase Anthraquinone Moieties in the Presence of Unbuffered Aqueous Media. *J. Phys. Chem. C* **115**, 714–718 (2011).
15. Bott, A. The study of multiple electron transfer reactions by cyclic voltammetry. *Curr. Sep.* **2**, 61–66 (1997).
16. Ranyuk, E. *et al.* Diaminoanthraquinone-Linked Polyazamacrocycles: Efficient and Simple Colorimetric Sensor for Lead Ion in Aqueous Solution. *Org. Lett.* **11**, 987–990 (2009).
17. Guerrero, G., Mutin, P. H. & Vioux, A. Anchoring of phosphonate and phosphonate coupling molecules on titania particles. *Chem. Mater.* **13**, 4367–4373 (2001).
18. Guerrero, G., Alauzun, J. G., Granier, M., Laurencin, D. & Mutin, P. H. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. *Dalt. Trans.* **42**, 12569–12585 (2013).
19. Phillips, R. The Feynman Lectures on Physics. *Nature* **504**, 30–31 (2013).
20. Huibers, P. D. T. & Shah, D. O. Multispectral determination of soap film thickness. *Langmuir* **13**, 5995–5998 (1997).
21. Shim, Y.-B. & Park, S.-M. Spectroelectrochemical studies of p-benzoquinone reduction in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* **425**, 201–207 (1997).
22. Gao, M., Yang, F., Wang, X., Zhang, G. & Liu, L. Electrochemical characteristics and stability of poly(1,5-diaminoanthraquinone) in acidic aqueous solution. *J. Phys. Chem. C* **111**, 17268–17274 (2007).
23. Zon, A., Palys, M., Stojek, Z., Sulowska, H. & Ossowski, T. Supramolecular Derivatives of 9,10-Anthraquinone. Electrochemistry at Regular- and Low Ionic Strength and Complexing Properties. *Electroanalysis* **15**, 579–585 (2003).

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, un protocole de fonctionnalisation des surfaces d'ITO par des sondes organophosphorées sous conditions douces et en une seule étape a été développé. La caractérisation électrochimique et la spectroscopie XPS, nous ont tout d'abord permis de déterminer qu'un nettoyage préalable de la surface est favorable à l'immobilisation d'une plus grande quantité de molécules. Des études de stabilité au cours du temps en milieu aqueux ont permis de déterminer trois fractions différentes : une faiblement adsorbée, une physisorbée et une chimisorbée qui reste stable plusieurs jours (~ 6 jours) après la fonctionnalisation. Nous avons également pu montrer que la quantité de molécules chimisorbée en surface dépend de la présence des groupements hydroxyles (-OH) sur les surfaces d'ITO planes. Lorsque la surface présente des groupements hydroxyles, moins de sondes organophosphorées se chimisorbent en surface.

Ce protocole de fonctionnalisation est innovant comparé aux méthodes généralement rencontrées dans la littérature qui sont difficiles à contrôler sous forme de monocouche (agrégation des molécules), et qui demandent des conditions drastiques pour faire une hétérocondensation (haute température).

Ensuite, nous avons étendu ce protocole à des électrodes poreuses nanostructurées (ITO-GLAD). Après fonctionnalisation, ces électrodes présentaient le même comportement que pour les électrodes d'ITO planes. Cependant, nous avons pu mettre en évidence que la préparation des surfaces d'ITO-GLAD, et notamment la dernière étape sous atmosphère réductrice, est cruciale concernant la transparence et la quantité de groupements hydroxyles présents sur la surface. Le même phénomène que pour les électrodes d'ITO planes est constaté, plus la surface est réduite moins elle présente de groupements hydroxyles, ce qui favorise la chimisorption d'une plus grande quantité de molécules sur la surface mais une moins bonne transparence. Un compromis entre une bonne conductivité et une bonne transparence est donc à prendre en compte pour des études de molécules immobilisées par spectroélectrochimie.

Enfin, des études préliminaires de surfaces d'ITO-GLAD modifiées par un dérivé de diaminoanthraquinone (ERAPHOS acide) ont permis de mettre en avant un comportement électrochimique atypique de la molécule sous nos conditions comparé aux anthraquinones. Grâce au couplage de la spectroscopie UV-vis et de l'électrochimie il a été mis en évidence que :

- Ce comportement inhabituel est propre aux diaminoanthraquinones : la présence des deux groupements amines adjacents au cycle central de la partie électroactive de la molécule joue probablement un rôle dans la stabilisation d'un intermédiaire réactionnel qui tend vers un mécanisme EC.
- Une espèce non réoxydable est formée lors du processus redox

Des études complémentaires doivent encore être réalisées afin de confirmer ou non cette hypothèse et voir s'il est possible d'obtenir des informations supplémentaires concernant l'espèce non réoxydable formée.

Cette modification des surfaces stables en milieu aqueux présente une opportunité pour la fonctionnalisation de surfaces d'oxydes métalliques.

Des études de spectroélectrochimie avec des molécules chimiques telles que des porphyrines sont envisagées pour la suite de ces travaux. En effet, une porphyrine complexée à du cobalt, du manganèse ou d'autres métaux et fonctionnalisée par des groupements acides phosphoniques pourrait ainsi être directement chimisorbées sur les électrodes d'ITO-GLAD dans nos conditions. Ces molécules sont intéressantes car leur coefficient d'extinction molaire est élevé, elles sont donc facilement discernables par spectroélectrochimie et peuvent faire l'objet d'études en catalyse de réduction du dioxygène, dans la catalyse de réaction chimique (oxydation, époxidations de composés organiques) ou pour le développement de cellule à pigment photosensible.

Certes des molécules chromo- et électro- actives ont été principalement étudiées dans ces travaux mais d'autres perspectives sont possibles. En effet, une pré-fonctionnalisation de la surface d'ITO par une monocouche de molécules bi-fonctionnalisées avec un groupement terminal acide phosphonique d'un côté et un second groupement (amine, acide carboxylique ou même thiols) sur l'autre partie terminale. Ce second groupement se retrouverait immobilisé sur la surface et libre pour réagir par réaction chimique. Pour finalement immobiliser, par exemple une protéine via un couplage peptidique (EDC/NHS). Il est aussi envisageable de faire de la chimie « click » (réaction groupement azide N_3^- avec un groupement alcyne) par ce biais pour immobiliser un groupement photosensible sur la surface d'ITO transparente et ainsi faire l'objet d'expérimentations en photocatalyse.

Partie expérimentale

Partie expérimentale	127
1- Synthèse organique	128
a. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate	128
i. Formation du ferrocényle acétonitrile	128
ii. Formation du ferrocényle d'acide acétique	128
iii. Préparation du ferrocényle éthanol	129
iv. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate	129
b. Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique	130
i. Synthèse du ferrocényle bromoéthyle	130
ii. Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique	130
2- Méthode de caractérisations spectroscopiques et conditions expérimentales	131
a. Electrochimie	131
b. Spectroscopie UV-visible	131
c. Spectroélectrochimie	132
i. Spectroélectrochimie d'espèces immobilisées	132
ii. Spectroélectrochimie d'espèce en solution	133
d. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	133
i. Principe	133
ii. Conditions expérimentales	134
Références	135

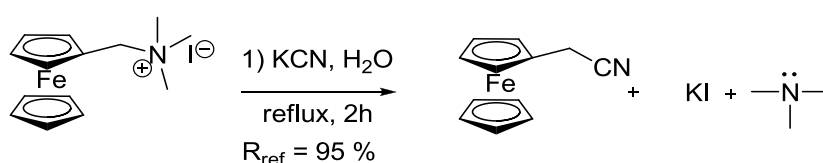
1- Synthèse organique

Les produits utilisés sont commerciaux et viennent de chez *Sigma Aldrich*. Les analyses RMN sont effectuées via un service commun à l'UFR de chimie, le spectromètre à disposition est un Bruker AVANCE III 400 MHz, les procédures d'analyses sont pré-enregistrées et sont donc automatiques.

Les étapes de synthèse des dérivés ferrocényles sont reproduites à partir de la littérature et les solvants sont distillés lorsque cela était précisé.

a. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate

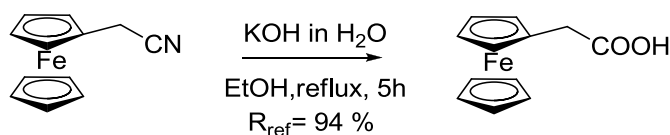
i. Formation du ferrocényle acétonitrile



Le protocole de préparation est reproduit selon celui décrit par *Lindsay and al.*¹ De l'iodure de ferrocényle méthyl-triméthylammonium (5 g, 0.01298 mol) est introduit dans un ballon 100 mL, puis une solution de KCN (5 g, 0.07791 mol) est y versée dans 50 mL d'eau. Le mélange est agité au reflux pendant 2 h. Ensuite le mélange réactionnel est extrait avec de l'éther diéthylique (3 x 50 mL). Les phases organiques sont réunies lavées à l'eau ultra pure et 2 mL de NaOH (2 x 30 mL). La phase étherée est séchée avec Na₂SO₄, filtrées et évaporée. Le solide orangé obtenu est recristallisé dans un minimum de cyclohexane (10 mL) conduisant à un solide jaune (800 mg, 27 %). La différence de rendement entre celui de la littérature R_{ref}= 95 % et celui obtenu expérimentalement peut s'expliquer par la perte de produit durant les étapes de purification, ou bien par le fait que la réaction n'était pas totalement aboutie au bout de 2h. Le produit formé est très réactif, il faut donc l'utiliser très rapidement après son obtention.

RMN-¹H (CD₃SO, 400 MHz) : δ (ppm) 3.65 (s, 2H), 4.17 (t, 2H, $J = 1.87$ et 3.69 Hz), 4.21 (s, 5H), 4.26 (t, 2H, $J = 1.08$ et 3.65 Hz)

ii. Formation du ferrocényle d'acide acétique

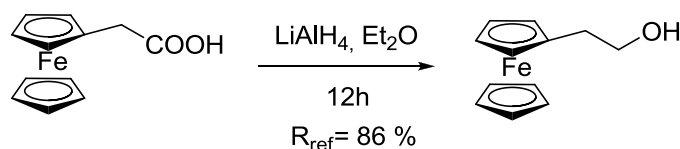


Le protocole reporté dans la littérature est reproduit,¹ une solution de NaOH (1.42 g, 0.0355 mol) dans de l'eau ultra pure (20 mL) est versée à une suspension de ferrocényle acétonitrile (800 mg, $3,55 \cdot 10^{-3}$ mol) dans de l'éthanol (8 mL). Le mélange est chauffé au reflux pendant 5h. Les solvants sont évaporés sous vide, le mélange est ensuite dissout dans 30 mL d'eau

puis extrait avec de l'éther diéthylique (2 x 20 mL). La solution aqueuse est acidifiée avec de l'acide phosphorique et filtrée sous vide donnant une poudre jaune (720 mg, 83 %). Le rendement obtenu est proche de celui de la littérature.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm) 4.16 et 4.08 (s, 7H), 3.36 (s, 2H), 1.52 (large s, 1H)

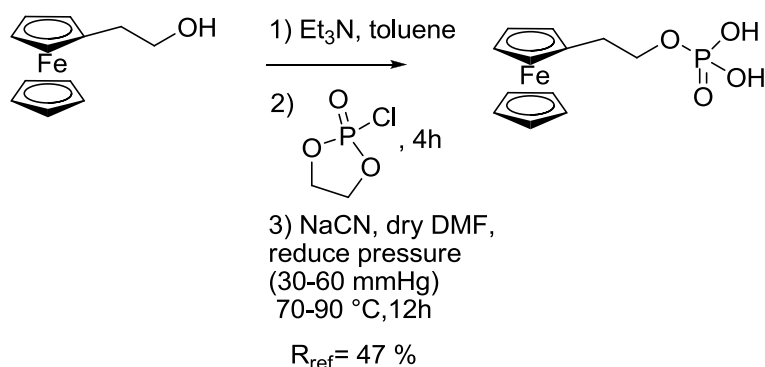
iii. Préparation du ferrocényle éthanol



La procédure est reproduit selon la littérature, ² une solution de ferrocényle d'acide méthanoïque (1,00 g, 4,09.10⁻³ mol) dans 53 mL d'éther diéthylique est ajoutée à la suspension de LiAlH₄ (1,09 g, 0.029 mol) dans de l'éther diéthylique (53 mL) sous argon. Le mélange est chauffé au reflux. Après 12 h le mélange est laissé refroidir à température ambiante. Ensuite un mélange 1 :1 EtOH : Et₂O est ajouté goutte à goutte à la solution. Une solution de NaOH 2M (200 mL) est ajoutée au mélange préalablement refroidit à 0 °C. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (2 x 200 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution de NaOH 1M (2 x 200 mL) puis une fois avec de l'eau ultra pure (100 mL). La phase organique est ensuite séchée avec Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Une huile orange est obtenue avec 91 % de rendement (860 mg). Le rendement obtenu est proche de celui obtenu dans la littérature.

RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm) 4.13 et 4.10 (m, 8H), 3.73 (dd, 2H, $J = 6.13$ et 17.32 Hz), 1.61 (m, 2H)

iv. Synthèse du ferrocényle éthyl-phosphate



La procédure correspond à celle reportée dans la littérature, ³ une solution de ferrocényle éthanol (440 mg, 1,91.10⁻³ mol) et de triéthylamine (0.261 mL, 1,93.10⁻³ mol) dans 10 mL de toluène est préparée. A cette solution est ajouté goutte à goutte de l'éthylène de chlorophosphate (0.176 mL, 1,91.10⁻³ mol). Après 4 heures d'agitation à température

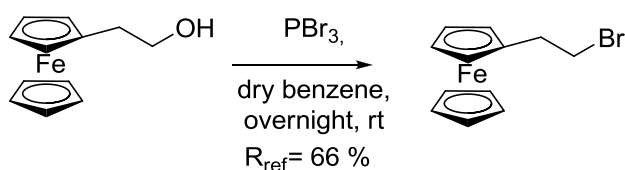
ambiante le mélange est filtré et les solvants sont évaporés. Une solution de KCN (249 mg, $3,83 \cdot 10^{-3}$ mol) dans 3 mL de DMF est ajoutée à l'huile obtenue. Le mélange est ensuite chauffé à 90 °C pendant 12 heures. Les solvants sont évaporés et l'huile est mise au lyophilisateur donnant un solide jaune. Le solide est dissous dans de l'éthanol chaud puis précipité. Après filtration sous vide un solide jaune est obtenu avec 45 % de rendement (265,3 mg). Le rendement obtenu est identique à celui obtenu dans la littérature.

RMN- ^1H (MeOD, 400 MHz): δ (ppm) 4.14 (s, 2H), 4.11 (s, 5H), 4.02 (s, 2H), 3.94 (q, 2H), $J = 7.64$ et 13.4 Hz), 2.66 (t, 2H, $J = 7.79$ et 15.5 Hz)

b. Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique

La préparation du ferrocényle acide éthyl-phosphonique est la même que pour le ferrocényles éthyl-phosphonate pour les trois premières étapes. Une fois que le ferrocényle éthanol est obtenu leur synthèse diverge.

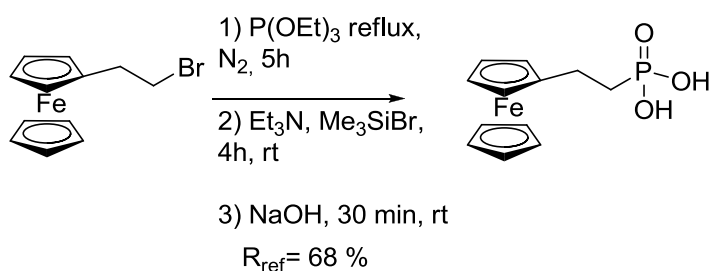
i. Synthèse du ferrocényle bromoéthyle



Selon la procédure décrite par Anson *and al.* ⁴, du ferrocényle éthanol (540,8 mg, $2,35 \cdot 10^{-3}$ mol) est dissous dans 10 mL de toluène sous atmosphère inerte. Puis PBr_3 (0.0818 mL, $8,69 \cdot 10^{-4}$ mol) est ajouté goutte à goutte à la solution. Le mélange est agité à température ambiante toute la nuit. Ensuite 25 mL d'une solution saturée de NaHCO_3 est ajoutée. La phase organique est lavée avec de l'eau milliQ (2 x 20 mL), séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. Une huile jaune est obtenue avec 56 % de rendement (388,1 mg). Le rendement est proche de celui obtenu dans la littérature.

RMN- ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) : δ (ppm) 4.07 (m, 9H), 3.41 (t, 2H, $J = 7.58$ et 15.5 Hz), 2.87 (t, 2H, $J = 7.82$ et 15.4 Hz)

ii. Synthèse du ferrocényle acide éthyl-phosphonique



Le protocole est reproduit selon celui reporté dans la littérature, ⁵ le Fc-CH₂-CH₂-Br (388.1 mg, 1,32.10⁻³ mol) est dissout dans 2,3 mL de phosphite de triéthyle. Le mélange est chauffé au reflux pendant 5 heures. Le phosphite de triéthyle est évaporé à l'évaporateur rotatif donnant une huile orange foncée. Cette huile est ensuite dissoute dans 10 mL de CH₂Cl₂ puis Me₃SiBr et Et₃N sont ajoutés à la solution sous argon. Le mélange est agité à température ambiante toute la nuit. Ensuite 25 mL de NaOH 1M sont ajoutés à la solution et laissé agiter à température ambiante pendant 30 min. Les deux phases sont séparés puis la phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (2 x 20 mL). La phase aqueuse est ensuite acidifiée avec du HCl 37 % pour obtenir un précipité jaune. Le mélange est filtré sous vide et lavé avec de l'eau refroidit. Un solide jaune est obtenu avec 63 % de rendement (246 mg). Le rendement est proche de celui reporté dans la littérature.

RMN-¹H (DMSO, 400 MHz) : δ (ppm) 4.11 (t, 7H, $J = 1.78$ et 3.55 Hz) 4.01 (t, 2H, $J = 1.78$ et 3.52 Hz), 2.46 (m, 2H), 1.79 (m, 2H)

2- Méthode de caractérisations spectroscopiques et conditions expérimentales

a. Electrochimie

Après le nettoyage des électrodes d'ITO, leur surface est délimitée par une couche de vernis dans le but d'avoir une surface active carrée de surface $0,25 \pm 0,05$ cm². Après la fonctionnalisation et l'étape de rinçage, les mesures électrochimiques sont effectuées avec un potentiostat AUTOLAB[®] (PGSTAT-12) piloté par le logiciel GPES sous compensation de la chute ohmique, à température ambiante (20 °C) et sous atmosphère inerte (Argon). La vitesse de balayage est variée de $0,01 < v$ (V.s⁻¹) < 5 . Les expériences d'électrochimie sont menées dans une cellule classique à trois électrodes contenant la solution tampon dans laquelle sont ajoutés des ions KCl afin d'obtenir une force ionique de 320 mM.

L'électrode de référence utilisée est une électrode saturée au calomel (SCE) ou de Ag/AgCl (3 M KCl). L'électrode de travail est soit une électrode nanoporeuse d'ITO GLAD, une électrode plane d'ITO ou de carbone vitreux. La contre électrode est soit un fil ou une grille de platine selon le dispositif électrochimique utilisé.

b. Spectroscopie UV-visible

Les mesures des spectres d'absorption UV-visible sont effectuées avec un spectrophotomètre TORUS Ocean Optic (350-850 nm) relié par des fibres optiques à 20 cm du porte cuve thermostaté par un Peltier (Quantum Northwest) et une lampe UV visible DH 2000 – BAL Micropack. Le spectrophotomètre est piloté grâce au logiciel spectrasuite. Les lampes (deutérium-halogène) sont allumées minimum 30 minutes avant les mesures afin d'obtenir une intensité stable. Le temps d'intégration est fixé à 3 ms avec un nombre d'accumulation compris entre 2 et 50 spectres selon l'intensité du signal, le rapport signal sur bruit voulu et le temps d'intégration effectif que l'on peut obtenir lors de la mesure. Avant les mesures de spectres un « blanc » est automatiquement mesuré sur la cuve contenant de la solution

tampon, de l'eau ultra pure ou le solvant désiré. Ensuite un « noir » est mesuré sur cette même cuve pour s'affranchir du bruit du détecteur. Les mesures de spectre d'absorption UV-visible sont effectuées à température ambiante dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique contenant une solution de concentration connue de produit désiré.

c. Spectroélectrochimie

i. Spectroélectrochimie d'espèces immobilisées

Après la fonctionnalisation et l'étape de rinçage, les études de spectroélectrochimie sont menées dans une cellule, une cuve UV-vis de trajet optique 1 cm adaptée pour accueillir le système à 3 électrodes (schéma 29).

Les mesures sont établies grâce à la synchronisation du potentiostat AUTOLAB[®] piloté par le logiciel GPES avec le spectrophotomètre TORUS Ocean Optic (350-850 nm) par un déclencheur.

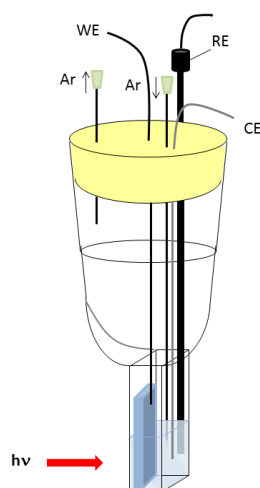


Schéma 29 : Cellule de spectroélectrochimie

Une cuve de quartz de 1 cm de trajet optique est reliée à un rodage en verre afin de fermer hermétiquement le système. Celle-ci est thermostatée à 20 °C par le système Peltier (Quantum Northwest) en connexion avec le porte cuve. L'électrode nanoporeuse d'ITO GLAD est maintenue perpendiculaire au faisceau par une pince attachée sur une lame de plastique. La contre électrode utilisée est un fil de platine. L'électrode de référence est une électrode commerciale très fine d'Ag/AgCl (KCl 3 M). La cellule de spectroélectrochimie est remplie de 1,2 mL de solution tampon contenant des ions KCl pour obtenir une force ionique de 320 mM. Les trois électrodes sont fixées par un septum et pourront y être plongées. La cellule est préalablement dégazée 30 min, pour cela l'électrode de travail est donc remontée hors de la solution afin d'éviter toutes éclaboussures sur ses contacts métalliques. Puis le bullage est remonté et l'électrode de travail est plongée dans la solution électrolyte.

Pour obtenir des variations d'absorbances avec un bon rapport S/B, un spectre moyen est mesuré pendant un temps d'intégration T . Ce temps d'intégration est le produit du temps d'intégration t d'un spectre (fixé par le spectromètre qui est de 3 ms) et du nombre de spectres N moyennés : $T = t \times N$.

Le nombre de spectres moyennés est limité par la vitesse de balayage et la fenêtre de potentiel explorée. Le temps d'intégration T va donc dépendre de ces paramètres expérimentaux. Le tableau 21 représente le temps d'intégration effectif pour obtenir un spectre UV-vis exploitable lors des études sur la molécule ERAPHOS acide immobilisée sur ITO-GLAD.

Tableau 21: Temps d'intégration effectif T en fonction de la vitesse de balayage pour les conditions expérimentales d'analyses d'ERAPHOS acide immobilisée sur ITO-GLAD.

v ($V.s^{-1}$)	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
T (ms)	60	30	15	6	3	3

ii. Spectroélectrochimie d'espèce en solution

Pour les études de spectroélectrochimie en solution la cellule est identique à celui détaillés ci-dessus. L'électrode de référence est une électrode d'Ag/AgCl (KCl 3M) et l'électrode de référence un fil de platine isolé par un pont. L'électrode de travail est une grille d'or préalablement nettoyée par une polarisation à des potentiels oxydants de 0 à 1,5 V (vs ESC) dans une solution d'acide sulfurique (0,1 M). Les expériences sont ensuite menées à température ambiante, sous atmosphère inerte (argon) et sous agitation afin que toutes les espèces présentes en solution réagissent. Un potentiostat (fabrication au LEM) permet d'appliquer des potentiels pour ensuite faire une mesure de spectre UV-vis de l'espèce en solution avec un spectrophotomètre Analytik Jena Specord S600 à simple faisceau couplé au logiciel WinAspect.

d. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

i. Principe

Le principe de la méthode de spectrométrie photo électronique (XPS) est l'irradiation de la surface par un rayon X monochromatiques d'énergie $h\nu$ (1,6 kV) (schéma 27).

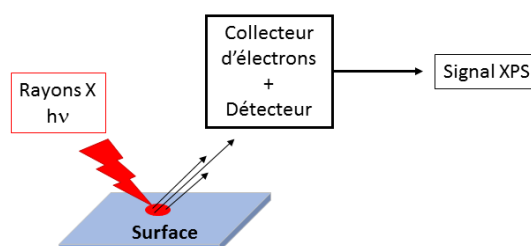


Schéma 27 : Principe de la spectrométrie électronique par rayons X

Chaque photon X a la même énergie et les atomes de la surface vont être ionisés par effet photoélectrique. Lors de l'interaction avec l'atome une partie de l'énergie $h\nu$ rompt la liaison, le reste de cette énergie de liaison (E_L) est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_c), mesurée par un détecteur. Ensuite un spectre des énergies de liaisons rompues est déterminé par l'équation 14 suivante :

$$(14) \quad E_L = h\nu - E_c$$

Les spectres obtenus présentent des intensités de pics différentes selon l'atome excité car leur intensité est liée à la concentration atomique de l'élément considéré et aux facteurs de sensibilité relative (RSF). Ainsi, on n'obtient pas une concentration absolue mais une concentration relative entre éléments. Leur quantification peut se faire à partir du spectre grâce aux facteurs de sensibilité relative (RSF). Il existe des tables qui répertorient les valeurs de RSF pour chaque élément, ces valeurs sont utilisées pour mettre à l'échelle et pouvoir mesurer l'aire des pics représentatifs de la quantité de chaque atome présents en surface.

ii. Conditions expérimentales

Les études XPS sont menées sur des morceaux préalablement coupés d'ITO d'une surface comprise entre 0,4 et 0,5 cm². Les morceaux d'ITO ont subi les différents traitements désirés quelques heures avant les mesures XPS. Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectromètre ULTRA (Kratos analytical) avec une pression de 4×10^{-8} Pa dans la chambre. Les analyses ont été faites en irradiant via une source monochromatique à l'aide d'une anode d'aluminium K $_{\alpha}$ ($h\nu = 1486,6$ eV) et une puissance de 210 W. Les points sont analysés tous les 300 x 700 μ m. La résolution de la machine pour les pics de Ag3d est 0,55 eV et 0,70 eV pour Au4f. Les spectres sauvegardés sont collectés pour les énergies de liaison variant de 0 à 1100 eV avec une énergie de 160 eV et un saut de 0,4 eV. Pour les spectres de grande résolution l'énergie est de 20 eV et un saut de 0,1 eV. Lorsque les échantillons sont conducteurs un neutraliseur de charge n'est pas requis. Le logiciel utilisé pour piloter le spectromètre est Vision-2. Pour déterminer la concentration atomique superficielle des éléments présents dans chaque échantillon suppose une distribution homogène des éléments, l'application d'une ligne de base linéaire et des facteurs de sensibilité relative (RSF) déterminés pour ajuster et simuler les spectres obtenus. L'analyse des spectres est faite grâce au logiciel CasaXPS. Les rapports atomiques sont estimés grâce au facteur de sensibilité relatif (RSF) et la soustraction de la ligne de base en mode non linéaire de type Shirley. Lorsque un seul pic d'un doublet est analysé (2p_{3/2} et 3d_{5/2}), la valeur de RSF est ajustée en conséquences. Les incertitudes sont calculées avec les aires de déviation et de RSF standard. Les pics de C(1s) et d'O(1s) sont simulés par des extraits des composantes Gaussian/Lorentz GL(30), les valeurs de fwhm fixes alors que l'intensité et la position des pics ne sont pas contraintes. Ainsi, la composition atomique relative de la surface est donnée avec une incertitude de 10 % et les rapports atomiques avec une incertitude inférieure à 5 %.

Références

1. Lednicer, D., Lindsay, J. K. & Hauser, C. R. Reaction of the methiodide of N,N-dimethylaminomethylferrocene with potassium cyanide to form ferrocylacetonitrile. *J. Org. Chem.* **23**, 653–655 (1958).
2. Davis, W. L., Shago, R. F., Langner, E. H. G. & Swarts, J. C. Synthesis and electrochemical properties of a series of ferrocene-containing alcohols. *Polyhedron* **24**, 1611–1616 (2005).
3. Limoges, B. & Degrand, C. Ferrocenylethyl phosphate: An improved substrate for the detection of alkaline phosphatase by cathodic stripping ion-exchange voltammetry. Application to the electrochemical enzyme affinity assay of avidin. *Anal. Chem.* **68**, 4141–4148 (1996).
4. Shu, C. F. & Anson, F. C. A heterobinuclear cation containing 2 electroactive centers that diffuse through nafion coatings by different mechanisms. *J. Phys. Chem.* **94**, 8345–8350 (1990).
5. Alley, S. R. & Henderson, W. Synthesis and characterisation of ferrocenyl-phosphonic and -arsonic acids. *J. Organomet. Chem.* **637–639**, 216–229 (2001).
6. Hau, S. K. *et al.* Effect of Chemical Modification of Fullerene-Based Self-Assembled Monolayers on the Performance of Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 1892–1902 (2010).
7. D'Souza, F., Hsieh, Y. Y. & Deviprasad, G. R. Four-electron electrocatalytic reduction of dioxygen to water by an ion-pair cobalt porphyrin dimer adsorbed on a glassy carbon electrode. *Chem. Commun.* 1027–1028 (1998). doi:10.1039/a708768c
8. Shi, C. N. & Anson, F. C. Electrocatalysis of the reduction of O₂ TO H₂O by tetraruthenated Cobalt meso-tetrakis(4-pyridil)porphyrin adsorbed on graphite electrodes. *Inorg. Chem.* **31**, 5078–5083 (1992).
9. Odobel, F. *et al.* Porphyrin dyes for TiO₂ sensitization. *J. Mater. Chem.* **13**, 502–510 (2003).
10. Brennan, B. J. *et al.* Comparison of silatrane, phosphonic acid, and carboxylic acid functional groups for attachment of porphyrin sensitizers to TiO₂ in photoelectrochemical cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 16605–16614 (2013).
11. Muthukumaran, K. *et al.* Porphyrins bearing arylphosphonic acid tethers for attachment to oxide surfaces. *J. Org. Chem.* **69**, 1444–1452 (2004).
12. Deniaud, D. *et al.* Synthesis and catalytic properties of manganese porphyrins incorporated into phosphonate networks. *Chem. Mater.* **7**, 995–1000 (1995).
13. Cho, S. H., Nguyen, S. T. & Hupp, J. T. Manganese porphyrin multilayer films assembled on ITO electrodes via zirconium phosphonate chemistry: Chemical and

electrochemical catalytic oxidation activity. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **230**, U1153–U1153 (2005).

Publications

- Efficient chemisorption of organophosphorous redox probes on indium tin oxide surfaces under mild conditions

Amélie Forget, Benoît Limoges and Véronique Balland, *Langmuir*, **2015**, *31*, 1932-1940.

- Tuning the reactivity of nanostructured indium tin oxide electrodes toward chemisorption

Amélie Forget, Ryan T. Tucker, Michael J. Brett, Benoît Limoges and Véronique Balland, *Chem Comm*, **2015**, *51*, 6944-6947.

Résumé

Cette thèse présente la mise au point d'un protocole de fonctionnalisation des surfaces d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) planes et tridimensionnelles par des sondes redox organophosphorées (ferrocène et cofacteur enzymatique).

Ce protocole de fonctionnalisation sous conditions douces a permis de caractériser et étudier la stabilité de monocouches en milieu aqueux par différentes techniques spectroscopiques. Ce protocole a été étendu à des surfaces d'ITO poreuses nanostructurées. Les avantages de ces surfaces tridimensionnelles d'ITO sont (i) une grande surface conductrice, permettant l'adsorption d'une large quantité de molécules redox, et (ii) une bonne transparence optique permettant leur caractérisation simultanée par électrochimie et spectroscopie d'absorption UV-visible. L'utilisation de ces électrodes mésoporeuse permet alors des études spectroélectrochimiques en temps réel.

Cette technique résolue en temps peut être puissante pour la détermination d'intermédiaire réactionnel et a permis de mettre en avant un comportement atypique d'un capteur chimique de métaux lourd dont sa structure est basée sur un dérivé de diaminoanthraquinone.

Abstract

This thesis concerns the development of a functionalization process of planar and tridimensional indium tin oxide surfaces by organophosphorus (ferrocene and enzymatic cofactor).

The functionalization process under mild conditions allowed to characterize and study their stability in aqueous medium thanks to different spectroscopic methods. This protocol has been extrapolated to nanostructured and mesoporous ITO surfaces.

This tridimensional surfaces present advantages that are (i) a high conductive surface permitting the adsorption of a huge quantity of redox molecules and (ii) a good optical transparency for their simultaneous analyses by electrochemistry and UV-vis spectroscopy. The use of these mesoporous electrodes permits real time spectroelectrochemistry studies.

This method can be powerful for detection of intermediates and permitted to highlight an unusual behavior of a heavy metal chemical sensor based on a diaminoanthraquinone derivative.